

Berechnung von
ab initio-Wechselwirkungspotentialen und
thermophysikalischen Eigenschaften für
Ethylenoxid, Distickstoffmonoxid und
Argon

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)
der Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik
der Universität Rostock

vorgelegt von
Johann-Philipp Crusius
aus Buchholz in der Nordheide

Rostock im Februar 2016

Gutachter der Dissertation:

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Dr. hc. Egon Hassel,
Lehrstuhl für technische Thermodynamik, Universität Rostock

2. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Karsten Meier,
Institut für Thermodynamik, Helmut-Schmidt-Universität Hamburg

Datum der Einreichung: 26. Februar 2016

Termin des wissenschaftlichen Kolloquiums: 11. November 2016

An dieser Stelle möchte ich meinen besonderen Dank an Herrn Prof. Dr.-Ing. Dr. hc. Egon Hassel für seine Betreuung und Unterstützung zur Erstellung dieser Dissertationsschrift sowie deren Begutachtung aussprechen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Karsten Meier danke ich für die Zweitbegutachtung der Arbeit.

Bei Herrn Dr. Robert Hellmann bedanke ich mich herzlich für die Klärung vieler Fragen der Theorie und die gute Zusammenarbeit zu Teilaspekten dieser Arbeit.

Des weiteren gilt mein Dank Herrn Dipl.-Chem. Benjamin Jäger für hilfreiche Diskussionen und Herrn M.Sc. Peter Jennerjahn für seine Zuarbeiten.

Ich danke allen Mitarbeitern der Lehrstühle LTT und LKV für die angenehme Arbeitsatmosphäre und Unterstützung.

Zusammenfassung

Thermophysikalische Eigenschaften der Gase N_2O und Ethylenoxid wurden für geringe Dichten über weite Temperaturintervalle berechnet. Dafür wurden mit quantenchemischen *ab initio*-Methoden nach dem Supermolekülansatz genaue intermolekulare Paarwechselwirkungsenergien für beide Substanzen berechnet und zum Limit des vollständigen Basissatzes extrapoliert. An die so bestimmten Wechselwirkungsenergien wurden analytische Potentialfunktionen angepasst. Die Qualität der Paarpotentialfunktionen wurde durch die Bestimmung von Zweikörpereigenschaften bewertet. Mit der statistischen Thermodynamik wurden Werte für die zweiten Druckvirialkoeffizienten unter Berücksichtigung von Quanteneffekten berechnet und mit der kinetischen Gastheorie wurden Werte für die Wärmeleitfähigkeit und die Scherviskosität beider Gase bestimmt. Die berechneten Werte der thermophysikalischen Eigenschaften für N_2O und Ethylenoxid werden durch die besten experimentellen Daten aus der Literatur gestützt. Insbesondere für Ethylenoxid verbessern die theoretischen Werte die zuvor dürftige Datenlage erheblich.

Für Argon wurden genaue thermische Zustandsdaten für die fluiden Phasen bei Temperaturen zwischen 100 K und 700 K bei Drücken zwischen 0,1 MPa und 1000 MPa bestimmt. Dies geschah mittels Monte-Carlo-Vielteilchensimulationen im NpT -Ensemble unter Verwendung eines *ab initio*-Paarpotentials und nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotentials. Auch der Einsatz eines einparametrischen Axilrod-Teller-Muto-Potentials zur Beschreibung der Dreikörpereffekte wurde untersucht. Quanteneffekte wurden durch ein effektives Potential nach Feynman und Hibbs berücksichtigt. Die mit den *ab initio*-Potentialen berechneten Dichtewerte stimmen meistens mit der Referenzzustandsgleichung für Argon innerhalb der Unsicherheiten der Zustandsgleichung überein. Lediglich die Werte in der Nähe der Phasengrenzen weisen methodenbedingt starke Unsicherheiten auf. Quanteneffekte haben einen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse und dürfen nicht vernachlässigt werden. Bereits die Verwendung des einparametrischen Axilrod-Teller-Muto-Potentials liefert Dichtewerte mit einer Unsicherheit von 0,5 %.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Quantenmechanik	3
2.1.1	Variationale Methoden	4
2.1.2	Nicht-variationale Methoden	7
2.1.3	Basissätze	9
2.1.4	Bindungsfunktionen	12
2.1.5	Berechnung zwischenmolekularer Wechselwirkungsenergien	12
2.2	Zweikörpereigenschaften	14
2.2.1	Zweite Virialkoeffizienten	14
2.2.2	Transporteigenschaften verdünnter Gase	15
3	Paarpotential und thermophysikalische Eigenschaften des Distickstoffmonoxids	18
3.1	Einleitung	18
3.2	Zwischenmolekulares Potential des N_2O	20
3.2.1	Monomergeometrie	20
3.2.2	<i>Ab initio</i> -Berechnung der Wechselwirkungsenergien	20
3.2.3	Analytische Potentialfunktion	22
3.3	Zweiter Virialkoeffizient	28
3.3.1	Theorie	28
3.3.2	Numerische Berechnung und Ergebnisse	28
3.4	Transporteigenschaften	32
3.4.1	Theorie	32
3.4.2	Numerische Berechnung der generalisierten Streuquerschnitte und Ergebnisse für die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit	33
3.5	Zusammenfassung	38

4	Paarpotential und thermophysikalische Eigenschaften des Ethylenoxids	40
4.1	Einleitung	40
4.2	Analytische Potentialfunktion für das Ethylenoxiddimer	41
4.2.1	Monomergeometrie	41
4.2.2	<i>Ab initio</i> -Berechnung der Wechselwirkungsenergien	42
4.2.3	Analytische Paarpotentialfunktion	45
4.3	Zweiter Virialkoeffizient und zweiter akustischer Virialkoeffizient des Ethylenoxids	50
4.3.1	Theorie	50
4.3.2	Numerische Auswertung	50
4.3.3	Feinabstimmung der Potentialhyperfläche und Ergebnisse . . .	51
4.3.4	Fehlerbetrachtung für die Virialkoeffizienten des Ethylenoxids .	54
4.3.5	Vergleich mit Literaturdaten	55
4.4	Transportgrößen des Ethylenoxids	56
4.4.1	Theorie	56
4.4.2	Numerische Berechnung der Streuquerschnitte	57
4.4.3	Ergebnisse	58
4.5	Zusammenfassung	62
5	Thermische Zustandsdaten für Argon aus Monte-Carlo-Vielteilchensimu- lationen	63
5.1	Einleitung	63
5.2	Statistische Thermodynamik	65
5.3	Numerische Umsetzung	68
5.3.1	Metropolis-Algorithmus	68
5.3.2	Isobar-isothermes-Ensemble	70
5.4	Grundlagen der molekularen Vielteilchensimulation	72
5.4.1	Periodische Randbedingungen	72
5.4.2	<i>Minimum image convention</i>	73
5.4.3	Abschneideradius	73
5.5	Wechselwirkungspotentiale	73
5.5.1	Zweikörperpotential	75
5.5.2	Nichtadditive Dreikörperpotentiale	76
5.5.3	Quantenkorrektur	77
5.5.4	Abschneidekorrekturen	78

5.6	Simulation und Ergebnisse	80
5.6.1	Simulationsablauf	80
5.6.2	NpT -Ensemble <i>vs.</i> NVT -Ensemble	83
5.6.3	Ergebnisse	84
5.6.4	Unsicherheiten	90
5.7	Zusammenfassung	95
6	Zusammenfassung	98
A	Anhang zu Distickstoffmonoxid	100
A.1	Parameter der Potentialfunktion für N_2O	100
A.2	Virialkoeffizienten des N_2O	101
A.3	Transporteigenschaften des N_2O	103
B	Anhang zu Ethylenoxid	106
B.1	Geometrie des Ethylenoxidmonomers	106
B.2	<i>Site</i> -Positionen und <i>site</i> -Ladungen des Ethylenoxidmonomers	107
B.3	Parameter der Potentialfunktion V_A für Ethylenoxid	108
B.4	Methoden- und Basissatzstudie der lokalen Minima der Potentialhyper- fläche des Ethylenoxids	110
B.5	Virialkoeffizienten des Ethylenoxids	111
B.6	Zweiter Virialkoeffizient nach HCLJ-Potential und V_B	113
B.7	Transporteigenschaften des Ethylenoxids	114
C	Anhang zu Argon	117
C.1	Ergebnisse der NpT -Simulationen	118

Abbildungsverzeichnis

3.1	Lage der Wechselwirkungszentren im N ₂ O-Monomer	24
3.2	Streubild der Werte der N ₂ O-Potentialfunktion über den <i>ab initio</i> Werten	25
3.3	Visualisierung des N ₂ O-Paarpotentials für ausgewählte Konfigurationen	27
3.4	Zweite Virialkoeffizienten des N ₂ O und CO ₂	30
3.5	Zweiter Virialkoeffizient des N ₂ O im Literaturvergleich	31
3.6	Strukturvergleich des N ₂ O mit CO ₂	35
3.7	Scherviskosität des N ₂ O	36
3.8	Wärmeleitfähigkeit des N ₂ O	37
3.9	Verhältnisse der Viskosität und Wärmeleitfähigkeit von N ₂ O und CO ₂ .	38
4.1	Visualisierung der <i>sites</i> im Ethylenoxidmonomer	46
4.2	Streubild der Werte der EtO-Potentialfunktion über den <i>ab initio</i> Werten	48
4.3	Visualisierung des EtO-Paarpotentials für ausgewählte Konfigurationen	49
4.4	Zweiter akustischer Virialkoeffizient des Ethylenoxids	53
4.5	Zweiter Virialkoeffizient des Ethylenoxids	53
4.6	Wärmeleitfähigkeit des Ethylenoxids	59
4.7	Scherviskosität des Ethylenoxids	61
5.1	Visualisierung der Argonatome in der Simulationsbox vor und nach der Equilibrierung	82
5.2	Ergebnisse der <i>NpT</i> -Simulationen bei 100 K	88
5.3	Ergebnisse der <i>NpT</i> -Simulationen bei 146 K	89
5.4	Ergebnisse der <i>NpT</i> -Simulationen bei 146 K im Ausschnitt	90
5.5	Ergebnisse der <i>NpT</i> -Simulationen bei 150,7 K, krit. Isotherme	91
5.6	Ergebnisse der <i>NpT</i> -Simulationen bei 150,7 K im Ausschnitt	92
5.7	Ergebnisse der <i>NpT</i> -Simulationen bei 200 K	93
5.8	Ergebnisse der <i>NpT</i> -Simulationen bei 340 K und 700 K	94
5.9	Konvergenzverhalten der Dichte in Abhängigkeit vom Dreikörperab- schneideradius	96

Tabellenverzeichnis

3.1	Ergebnisse der Multipolstudie für N_2O	24
3.2	Koordinaten der <i>sites</i> und der Atome sowie Ladungen der <i>sites</i> im N_2O - Monomer	24
3.3	Minima der Paarpotentialfunktion für N_2O	26
4.1	Bindungslängen und Bindungswinkel des Ethylenoxidmonomers	43
4.2	Dipolmoment und Elemente des Quadrupoltensors des Ethylenoxids	47
4.3	Lokale Minima der Potentialfunktion für Ethylenoxid	48
4.4	Parameter des Polynoms für $B(T)$	54
4.5	Zweite akustische Virialkoeffizienten des Ethylenoxids	55
A.1	Parameter der Potentialfunktion für N_2O	100
A.2	Virialkoeffizienten des N_2O	101
A.3	Transporteigenschaften des N_2O	103
B.1	Geometrie des Ethylenoxidmonomers	106
B.2	<i>Site</i> -Positionen und <i>site</i> -Ladungen des Ethylenoxidmonomers	107
B.3	Parameter der Potentialfunktion V_A für Ethylenoxid. Auszug aus dem elektronischen Zusatzmaterial [117] der Originalveröffentlichung [2].	108
B.4	Minima der Potentialhyperfläche des Ethylenoxids.	110
B.5	Virialkoeffizienten des Ethylenoxids	111
B.6	Zweiter Virialkoeffizient nach HCLJ-Potential und V_B	113
B.7	Transporteigenschaften des Ethylenoxids	114
C.1	Ergebnisse der NpT -Simulationen	118
C.2	Konvergenzverhalten der NpT -Simulationen	121

Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Symbol	SI-Einheit	Größe
A		beliebige Observable
A_{ij}	J	Parameter der analytischen Potentialfunktionen
$A_{k_1 k_2 k_3}$	J	Parameter des Dreikörperpotentials
a	-	Wahrscheinlichkeit; Akzeptanzrate
b_k	-	Polynomkoeffizienten
B	$\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$	zweiter Virialkoeffizient der thermischen Virialzustandsgleichung
\tilde{B}	-	Integrand des Integrals des Virialkoeffizienten
b_{ij}	m^{-1}	Parameter der analytischen Potentialfunktionen
C_{AT}	J m^9	Tripel-Dipol-(Axilrod–Teller)- Dispersionskoeffizient
$C_{n(ij)}$	J m^n	Dispersionskoeffizienten $n \in \{6; 8; 10; 12; 14; 16\}$ (zwischen <i>sites</i> i und j)
C_{rot}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Rotationsanteil der isochoren Wärmekapazität im Idealgaslimit
C_{vib}	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	Schwingungsanteil der isochoren Wärmekapazität im Idealgaslimit
C_p^0	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	isobare Wärmekapazität im Idealgaslimit
C_V^0	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	isochore Wärmekapazität im Idealgaslimit
c_i	-	Entwicklungskoeffizient i einer Slaterdeterminante
c_k	-	Polynomkoeffizienten
c_{r}	m s^{-1}	Relativgeschwindigkeit
\mathbf{c}	m s^{-1}	Teilchengeschwindigkeitsvektor
D	-	Dämpfungsfunktion im Dreikörperpotential
D_{e}	J	Gleichgewichtsdissoziationsenergie

$D_{\text{self,rr}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	Selbstdiffusionskoeffizient in der <i>rigid rotor</i> -Näherung
$\mathcal{D}_{\text{self,rr}}$	Pa s	$\rho D_{\text{self,rr}}$
d_i	-	Entwicklungskoeffizient i eines Basissatzes
E	J	Energie, Energieeigenwert
E_0	J	Niedrigster Energieeigenwert
E_a	J	Energiewert $E_a \geq E_0$
E_i	J	Energie eines Mikrozustandes i
e	C	Elementarladung
\mathbf{e}	-	Richtungseinheitsvektor
\mathbf{F}	N	Kraftvektor
f	$\text{s}^3 \text{m}^{-6}$	Einteilchenverteilungsfunktion
f_n	-	Dämpfungsfunktion mit $n \in \{6; 8\}$
f_{12}	-	Zweiteilchen-Mayerfunktion
$f_{\eta}^{(n)}$	-	Korrekturfaktor für die Viskosität n -ter Ordnung
$f_{\lambda_{\text{rr}}}^{(n)}$	-	Korrekturfaktor für die Wärmeleitfähigkeit n -ter Ordnung
$g_2(R)$	-	radiale Paarverteilungsfunktion
$g_3(R_{12}, R_{23}, R_{31})$	-	Dreikörperverteilungsfunktion
$\hat{\mathbf{H}}$	J	Hamiltonoperator
$\hat{\mathbf{H}}_0$	J	ungestörter Term des Hamiltonoperators
$\hat{\mathbf{H}}'$	J	gestörter Term des Hamiltonoperators
\hbar	J s	$h/2\pi$
\mathbf{h}_i	J	Einelektronen-Hamiltonoperator
I	kg m^2	Trägheitsmoment
i	-	Zählvariable
j	-	Zählvariable
$\hat{\mathbf{K}}_{\text{e}}$	J	Kinetischer Anteil der Elektronenwechselwirkung am Hamiltonoperator
k	-	Zählvariable; Erweiterungsfaktor der Student-Verteilung
l	-	Zählvariable
L	m	Kantenlänge einer Simulationsbox
M	kg mol^{-1}	molare Masse

M	-	Anzahl an Summations- oder Monte-Carlo-Schritten; Stichprobengröße
m	kg	Masse
m	-	Parameter des Mie-Potentials
m_i	kg	Masse eines Teilchens i
N	-	Teilchenanzahl; Normierungsfaktor
n	-	Parameter des Mie-Potentials; Zählvariable
P_i	-	Wahrscheinlichkeit eines Mikrozustandes i
p	Pa	Druck
p_c	Pa	kritischer Druck
$Q_{xx;yy;zz}$	C m ²	Diagonalelemente des Quadrupoltensors
q	C	<i>site</i> -Ladung
R	m	Abstand
R_{cut}	m	Zweikörperabschneideradius
$R_{\text{cut},3K}$	m	Dreikörperabschneideradius
R_{ij}	m	Abstand zwischen zwei <i>sites</i>
\mathbf{R}	m	Abstandsvektor zwischen zwei Molekülschwerpunkten
r	-	Zählvariable über Rotationszustände
r_i	m	Abstand eines Elektrons i vom Kern
r_{ij}	m	Abstand zwischen Teilchen i und j
r_e	m	Gleichgewichtsbindungslänge
r_0	m	nullpunktsschwingungsgemittelte Bindungslänge
r_{max}	m	maximaler Teilchenversatz in der Monte-Carlo-Simulation
\mathbf{r}	m	Ortsvektor
\mathbf{r}^N	m	Menge der Ortsvektoren eines N -Teilchensystems
\mathbf{r}_e	m	Ortsvektoren der Gleichgewichtsgeometrie
\mathbf{r}_0	m	Ortsvektoren der nullpunktsschwingungsgemittelten Geometrie
$\Delta\mathbf{r}$	m	Teilchenversatzvektor in der Monte-Carlo-Simulation
$S^{(n)}$		Determinante n -ter Ordnung

\mathfrak{S}	m^2	temperaturabhängiger generalisierter Streuquerschnitt
s	-	Zählvariable über Schwingungszustände
s_x		Standardabweichung von x
$s_{\bar{x}}$		Standardabweichung des Mittelwertes bzw. Standardunsicherheit
\mathbf{s}_i	-	reduzierter Ortsvektor
\mathbf{s}^N	-	Menge reduzierter Ortsvektoren des N -Teilchensystems
T	K	Temperatur
T_{r}	-	reduzierte Temperatur
T^*	-	reduzierte Temperatur
$\hat{\mathbf{T}}$	-	Clusteroperator
t		Entwicklungsparameter (<i>cluster</i> -Amplitude)
t	-	Zählvariable über Translationszustände
t	s	Zeit
u		Unsicherheit
\mathbf{v}	J	Elektron-Elektron-Wechselwirkung im Eielektronen-Hamiltonoperator
V	J	Potentielle Energie, Wechselwirkungspotential
V_{ij}	J	Potentielle Energie, Wechselwirkungspotential zwischen zwei <i>sites</i>
$\Delta V_{ijk \text{ od. } 123}$	J	nichtadditives Dreikörperpotential
\mathcal{V}	m^3	Volumen
\mathbf{V}_{ee}	J	Potentieller Anteil der Elektron-Elektron-Wechselwirkung am Hamiltonoperator
\mathbf{V}_{ke}	J	Potentieller Anteil der Kern-Elektron-Wechselwirkung am Hamiltonoperator
$\langle v \rangle$	m s^{-1}	mittlere Relativgeschwindigkeit
W	-	Aufenthaltswahrscheinlichkeit
$W_{l_1 l_2 l_3}$		Term im Dreikörperpotential
X	-	Extrapolationsvariable
x	m	kartesische Ortskoordinate
y	m	kartesische Ortskoordinate

Z	-	Kernladungszahl; Kompressionskoeffizient; kanonische Zustandssumme
Z_c	-	kritischer Kompressionskoeffizient
$Z_{l_1 l_2 l_3}$		Parameter im Dreikörperpotential
z	m	kartesische Ortskoordinate
\mathbf{z}	-	kartesischer Zufallsvektor
$z_{x;y;z}$	m	x -, y - bzw. z -Element des Zufallsvektors \mathbf{z}

Griechische Buchstaben

Symbol	SI-Einheit	Größe
α	J	Extrapolationskoeffizient
α_{ij}	m^{-1}	Parameter der analytischen Potentialfunktionen
$\alpha_{k_1 k_2 k_3}$	m^{-1}	Parameter des Dreikörperpotentials
β	J^{-1}	Thermodynamisches beta, $\beta = (k_B T)^{-1}$
β	-	Extrapolationsexponent
β_a	$m^3 \text{ mol}^{-1}$	zweiter akustischer Virialkoeffizient
$\beta_{l_1 l_2 l_3}$	m^{-1}	Parameter des Dreikörperpotentials
ε	J	Potentialtiefe des Lennard-Jones-Potentials
ζ		Orbitalexponent
η	Pa s	Scherviskosität
Θ_i	K	i -te Schwingungstemperatur
θ	-	Winkel, Eulerwinkel
λ	-	Störfaktor
λ	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	Wärmeleitfähigkeit
λ_{rr}	$\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$	<i>rigid rotor</i> -Anteil an der Wärmeleitfähigkeit
μ	C m	Dipolmoment
ξ	-	Korrelationsparameter
π	-	<i>sampling</i> -Dichte
ρ	kg m^{-3}	Massendichte
ρ_N	m^{-3}	Teilchenzahldichte
σ	m^2	differentieller Streuquerschnitt
σ	m	Stoßdurchmesser im Mie- und LJ-Potential
σ'	m^2	temperaturabhängiger generalisierter Streuquerschnitt

τ	m^3	Volumen
ϕ		Slaterdeterminante
ϕ	-	Winkel, Eulerwinkel
φ_i	$\text{m}^{-3/2}$	Basisfunktion i eines Basissatzes
χ_S	$\text{m}^{-3/2}$	STO-Basisfunktion
χ_G	$\text{m}^{-3/2}$	GTO-Basisfunktion
ψ	-	Winkel
ψ		Wellenfunktion
ψ^*		Konjugiert komplexe Wellenfunktion
ψ_a		Beliebige normierte Wellenfunktion
Ω_i		Winkelkonfiguration eines Moleküls i
ω	-	Bindungswinkel

Indices und Abkürzungen

A, B, AB	Teilchenindices für Monomere und Dimere
ATM	Axilrod–Teller–Muto-Potential
BSSE	<i>basis set superposition error</i> – Basissatzsuperpositionsfehler
CBS	<i>complete basis set</i> – vollständiger Basissatz
CCSD(T)	<i>coupled cluster single, double, and perturbative triple excitations</i> -Methode
cal	berechnet
cl	klassisch
conf	konfigurationeller Anteil der Energie oder Zustandssumme
corr	Korrelationsanteil der Wechselwirkungsenergie
DZ	aug-cc-pVDZ-Basissatz
disp	Dispersion
EOS	<i>equation of state</i> – Zustandsgleichung
e	Elektron
ee	Elektron-Elektron-Wechselwirkung
exp	experimentell; exponentiell
GTO	<i>Gauß type orbital</i> – Gauß-Orbital
int	intern; innere Energie
iso	isotrop

HF	Hartree–Fock
HCLJ	<i>hard-core</i> -Lennard–Jones-Potential
hs	<i>hard sphere</i> – Hartkugel
ke	Kern-Elektron-Wechselwirkung
korr	Korrektur
LJ	Lennard–Jones-Potential
MAE	<i>mean absolute error</i> – mittlerer absoluter Fehler
MP2	Møller–Plesset-Verfahren
PES	<i>potential energy surface</i> – Potentialenergie(hyper)fläche
QFH	Quantenkorrektur nach Feynman und Hibbs
QZ	aug-cc-pVQZ-Basissatz
qm	quantenmechanisch
rot	rotatorischer Anteil der Energie oder Zustandssumme
rr	<i>rigid rotor</i> – starrer Rotator
STO	<i>Slater type orbital</i> – Slater-Orbital
schw	Schwingungsanteil der Energie oder Zustandssumme
TZ	aug-cc-pVTZ-Basissatz
trans	Translationsanteil der Energie oder Zustandssumme
vib	Vibration, Schwingung
'	Teilchenzustand vor einem Stoß; Zustand nach einem Monte-Carlo- <i>move</i>

Mathematische Symbole und Operatoren

acc	Akzeptanzwahrscheinlichkeit eines Monte-Carlo- <i>move</i>
min(a,b)	Minimum zweier reeller Zahlen a und b
P_k	Legendre-Polynom k -ter Ordnung
\mathfrak{P}	Permutationsoperator
$\langle A \rangle$	Mittelwert oder Ensemblemittel einer Observable A
∇	Nabla-Operator

Physikalische Konstanten

Symbol	Numerischer Wert [1]	Größe
e	$1,602176565 \cdot 10^{-19} \text{ C}$	Elementarladung
h	$6,62606957 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	Planksches Wirkungsquantum
k_B	$1,3806488 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	Boltzmann-Konstante
R	$8,3144621 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	Universelle Gaskonstante
N_A	$6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$	Avogadro-Konstante
ε_0	$8,854187817 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$	Permittivität des Vakuums

1 Einleitung

Genaue thermophysikalische Stoffdaten sind für Wissenschaft, Industrie und somit letztlich die Wirtschaft unerlässlich. Thermische Zustandsdaten und Transporteigenschaften stehen am Anfang jeder Planung, von der Prozessführung bis hin zur Auslegung von industriellen Anlagen, Bauteilen und Maschinen. Klassischerweise kann man thermophysikalische Stoffdaten durch experimentelle Messung bestimmen. Dem sind jedoch Grenzen gesetzt, beispielsweise im Falle toxischer, korrosiver oder explosiver Substanzen. Auch sind nicht alle thermischen Zustände ohne weiteres experimentell realisierbar. Messungen bei extrem niedrigen oder hohen Temperaturen sowie hohen Drücken stellen erhebliche Anforderungen an den Experimentator dar und gehen potentiell mit größeren Messunsicherheiten einher. Die theoretische Berechnung von thermophysikalischen Eigenschaften liefert hier eine Alternative. Ein sehr genauer Ansatz ist dabei die *ab initio*-Berechnung von zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentialen mit quantenchemischen Methoden. Mit diesen Potentialen kann man dann im Rahmen der statistischen Thermodynamik und auch mit molekulardynamischen Simulation genaue thermische und kalorische Zustandsdaten ermitteln. Transportdaten können ebenfalls aus molekulardynamischen Simulationen sowie mit der kinetischen Theorie der Gase gewonnen werden.

In der vorliegenden Dissertationsschrift wird über Arbeiten berichtet, die in den Jahren 2011-2015 am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Universität Rostock durchgeführt wurden. Die Arbeiten zu den zwischenmolekularen *ab initio*-Paarpotentialen von N₂O und Ethylenoxid und deren thermophysikalischen Eigenschaften waren Bestandteile der DFG-Projekte BI 1389/3-1 und BI 1389/3-2. Die Ergebnisse zu beiden Stoffen wurden bereits in der Fachzeitschrift *The Journal of Chemical Physics* veröffentlicht [2, 3]. Kapitel 3 und 4 basieren auf diesen Veröffentlichungen, inhaltliche Überlappungen der beiden Kapitel sind dabei aus Gründen der Nachvollziehbarkeit beabsichtigt. Thematisch führt Kapitel 2 in die Grundlagen der Quantenchemie ein, welche die Basis für die Entwicklung von *ab initio*-Potentialen ist. Desweiteren werden die theoretischen Grundlagen zu den berechneten zweiten Druckvirialkoeffizienten und den Transporteigenschaften der verdünnten Gasphase beschrieben. Kapitel 5 berichtet

über die statistisch-thermodynamische Vielteilchensimulation von Argon basierend auf *ab initio*-Paarpotentialen und nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotentialen aus der Literatur. Der Focus lag dabei auf der Bestimmung genauer thermischer Zustandsdaten der dichten fluiden Phasen. Die Idee zu den Untersuchungen an Argon entsprang der Ausarbeitung einer Vorlesung und eines Seminars des Verfassers zur molekularen Thermodynamik und Simulation.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Quantenmechanik

Ausgangspunkt aller quantenmechanischen Berechnungen ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung,

$$\hat{\mathbf{H}}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) . \quad (2.1)$$

Darin ist $\psi(\mathbf{r})$ die ortsabhängige Wellenfunktion. Sie beschreibt den Zustand eines Systems vollständig, sofern keine zeitlich veränderlichen externen Felder auf das System einwirken. $\hat{\mathbf{H}}$ ist der Hamilton-Operator, welcher für ein N -Teilchen-System die Gestalt [4]

$$\hat{\mathbf{H}} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

annimmt. Es ist hierbei $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ mit dem Plankschen Wirkungsquantum h , und m ist die Masse eines Mikroteilchens welches sich im Potential V bewegt. E ist der zugehörige Energieeigenwert des Systems. Für gültige Lösungen der Schrödingergleichung muss die Wellenfunktion eindeutig, stetig und quadratisch integrabel sein. Die Wellenfunktion kann dabei sowohl reell als auch komplex sein. Anschaulicher ist ihr immer reelles Betragsquadrat, welches als Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, z.B. eines Elektrons interpretiert werden kann. Die infinitesimale Aufenthaltswahrscheinlichkeit im Volumenelement $d\tau$ ist

$$dW = \psi\psi^* d\tau = |\psi|^2 d\tau . \quad (2.3)$$

Als Normierungsbedingung muss für den gesamten Raum gelten, daß

$$W = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi^* d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} |\psi|^2 d\tau = 1 . \quad (2.4)$$

Eine exakte analytische Lösung der Schrödingergleichung ist für Mehrelektronensysteme aufgrund der Coulombkräfte zwischen den Elektronen nicht mehr möglich. Bei den numerischen Lösungsverfahren unterscheidet man zwischen variationalen sowie nicht-variationalen Methoden.

2.1.1 Variationale Methoden

Das Variationstheorem nimmt an, daß die Verwendung einer beliebigen normierten Wellenfunktion ψ_a im Variationsintegral eine Energie E_a größer oder gleich dem niedrigsten Energieeigenwert E_0 liefert, den man mit der wahren Wellenfunktion des Grundzustandes ψ_0 mit der Schrödinger-Gleichung erhalte,

$$E_a = \int \psi_a^* \hat{H} \psi_a d\tau \geq E_0 . \quad (2.5)$$

Gewöhnlich wird eine Linearkombination einfacher Versuchsfunktionen genutzt, um der wahren Wellenfunktion ψ_0 möglichst nahe zu kommen,

$$\psi_a = \sum_i c_i \varphi_i . \quad (2.6)$$

Gleichung (2.6) stellt einen sog. Basissatz dar, er umfasst mehrere, meist einfache Basisfunktionen φ_i . Durch eine Optimierung der Entwicklungskoeffizienten c_i wird der Energieerwartungswert E_a minimiert. Dies wird durch das entsprechende Minimumskriterium gewährleistet,

$$\frac{\partial E_a}{\partial c_i} = 0 , \forall i . \quad (2.7)$$

Die wohl wichtigsten variationalen Methoden sind das Hartree-Fock-Verfahren sowie die Konfigurationswechselwirkungs-(CI)-Methode.

Hartree-Fock- oder *self consistent field*-Methode

In einem N -Elektronenatom mit Coulombwechselwirkungen V zwischen den Elektronen untereinander und zwischen Elektronen und dem Atomkern lautet der Hamilton-Operator nach Gleichung (2.2)

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.8)$$

$$= \hat{\mathbf{K}}_e + \mathbf{V}_{ke} + \mathbf{V}_{ee} . \quad (2.9)$$

Dabei wurde, der Born-Oppenheimer-Näherung folgend, angenommen, daß der schwere Kern gegenüber den Elektronen ruht. $\hat{\mathbf{K}}_e$ stellt die kinetische Energie der N Elektronen dar, \mathbf{V}_{ke} die Coulomb-Wechselwirkung zwischen dem Kern (k) mit der Kernladungszahl Z und den Elektronen (e) und \mathbf{V}_{ee} jene zwischen den Elektronen. Die zum

Lösen der Schrödingergleichung erforderliche Separation in N Einelektronengleichungen ist aufgrund der interelektronischen Abstoßungsterme in \mathbf{V}_{ee} nicht möglich. Die sog. Zentralfeldnäherung für \mathbf{V}_{ee} nimmt vereinfachend an, daß jedes Elektron mit einer sphärisch gemittelten Ladungswolke der restlichen $N - 1$ Elektronen wechselwirkt. \mathbf{V}_{ee} wird damit einzig vom Elektron-Kern-Abstand abhängig,

$$\mathbf{V}_{ee} = \sum_{i=1}^N \mathbf{v}(r_i) . \quad (2.10)$$

Der Hamilton-Operator nach Gleichung (2.8) ist nun in N Einelektronenoperatoren separierbar,

$$\hat{\mathbf{H}} = \sum_{i=1}^N \mathbf{h}_i , \quad (2.11)$$

wobei

$$\mathbf{h}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \mathbf{v}(r_i) . \quad (2.12)$$

Die Lösung erfolgt iterativ. Ausgehend von einer zulässigen normierten Einelektronenwellenfunktion $\varphi(i)$ wird die für $\mathbf{v}(r_i)$ benötigte Elektronendichteverteilung nach Gleichung (2.3) bestimmt. Nach Anwendung der Variationsrechnung nach Gleichungen (2.5) ff. erhält man eine verbesserte Einelektronenwellenfunktion mit dazugehöriger Energie. Mit der verbesserten Wellenfunktion wird dann erneut die Elektronendichteverteilung bestimmt und die Schritte solange wiederholt, bis sich keine Verbesserung mehr innerhalb eines Konvergenzkriteriums für die Energie ergibt. Die Einelektronenwellenfunktion ist dann konsistent mit dem durch sie erzeugten Potential, daher die englischsprachige Bezeichnung als *self consistent field*-Methode. Die Gesamtwellenfunktion kann abschließend als Produkt der Einelektronenwellenfunktionen erhalten werden. Unter der Beachtung der Antisymmetriebedingung, d.h. der Vorzeichenumkehr der Wellenfunktion bezüglich der Vertauschung zweier Elektronen sowie des Elektronenspins, lässt sich die Gesamtwellenfunktion in Form einer sog. Slater-Determinante ausdrücken. Für die Berechnung der Gesamtenergie des Systems im Grundzustand wird genau eine Determinante benötigt, weshalb man auch von einem Eindeterminantenansatz spricht.

Das Hartree-Fock-Verfahren ist auf Moleküle erweiterbar. Dazu werden in Gleichung (2.8) Terme für die kinetische Energie der Kerne sowie für die Kern-Kern-Coulomb-Wechselwirkung eingeführt. Die Molekülorbitale dazu werden nach dem LCAO-MO-Ansatz, *linear combination of atomic orbitals*, als Linearkombination von Atomorbitalen beschrieben.

Selbst im hypothetischen Limit eines unendlich großen Basissatzes vermag das Hartree-Fock-Verfahren die Gesamtenergie aufgrund der defizitären Beschreibung der Elektronenkorrelation nicht genau wiederzugeben. Die Methode hat dennoch ihre Berechtigung, z.B. für die Berechnung von Molekülgeometrien und Schwingungsfrequenzen. Direkte Elektron-Elektron-Wechselwirkungen werden in den allgemein als *Post-SCF*-Methoden bezeichneten Verfahren berücksichtigt. Die dabei bestimmte Differenz zwischen der Energie der *post-SCF*-Methode mit der Hartree-Fock-Energie wird als Korrelationsenergie bezeichnet.

Methode der Konfigurationswechselwirkung (CI)

Die Methode der Konfigurationswechselwirkung, *configuration interaction*, nutzt eine Wellenfunktion ψ bestehend aus *mehreren* Slaterdeterminanten ϕ_i ,

$$\psi = \sum_i d_i \phi_i . \quad (2.13)$$

Jede einzelne der Slaterdeterminanten ϕ_i wird dabei nach der Hartree-Fock-Methode berechnet und deren Entwicklungskoeffizienten d_i variational bestimmt. Zusätzlich zur Determinante des Grundzustandes treten hier Determinanten, sog. Konfigurationsfunktionen auf, die bestimmte angeregte elektronische Zustände berücksichtigen. Bedingt durch die interelektronische Repulsion entsteht real ein erhöhter Raumbedarf der Elektronen gegenüber dem Hartree-Fock-Level. Slater Determinanten angeregter Zustände besitzen jedoch auch in der Hartree-Fock-Behandlung einen höheren Raumbedarf als der Grundzustand und werden daher genutzt, um die Repulsion im Grundzustand zu modellieren. Die Linearkombination der Determinanten beschreibt also nach wie vor den Grundzustand, die angeregten Zustände werden lediglich formal angenommen. Natürlich kann die CI-Methode auch zur Beschreibung tatsächlich angeregter Zustände genutzt werden.

Im Limit eines unendlichen Basissatzes unter Berücksichtigung sämtlicher Anregungszustände wäre die CI-Methode theoretisch in der Lage die genaue Energie und die wahre Wellenfunktion des Systems zu ermitteln. Praktisch ist jedoch nur die Verwendung endlicher Basissätze möglich und damit auch die Anzahl der möglichen Anregungen begrenzt. Bezieht man in solch einem Falle alle möglichen Anregungszustände in eine Rechnung ein, so spricht man von einer *full-CI*-Rechnung, die jedoch nur für sehr kleine Systeme rechnerisch zu bewältigen ist. Meistens werden daher deutlich weniger Anregungen berücksichtigt. So werden beispielsweise bei einer CISD-Rechnung

(CI mit *singles* und *doubles*) Determinanten benutzt bei denen ein oder zwei Elektronen gleichzeitig angeregt sind.

CI-Methoden mit endlichem Basissatz und somit begrenzten Anregungszuständen sind nicht teilchenzahlkonsistent, was dazu führt, daß die Energie zweier unendlich weit voneinander entfernter Teilchen nicht dem doppelten Energiewert aus der Rechnung an einem einzelnen Teilchen entspricht,

$$E_{AB} \neq E_A + E_B . \quad (2.14)$$

Zur Veranschaulichung stelle man sich zwei Heliumatome vor. Bei einem einzelnen Heliumatom, also einem Zwei-Elektronensystem, entspricht eine CISD Rechnung einer *full*-CI-Rechnung. Eine CISD-Rechnung an zwei unendlich weit voneinander entfernten Heliumatomen, einem Vier-Elektronensystem, vernachlässigt hingegen die Konfigurationen mit dreifachen und vierfachen Anregungen, die für eine *full*-CI-Rechnung erforderlich wären.

2.1.2 Nicht-variationale Methoden

Møller-Plesset-Störungstheorie

In der Störungstheorie wird angenommen, daß die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen als Störung eines Systems ohne Elektronenkorrelation behandelt werden kann. Dazu werden die Energie und die Wellenfunktion in Potenzreihen nach dem Störungsgrad entwickelt. Nicht-variationale Methoden haben den Vorteil, daß sie teilchenzahlkonsistent sind und mit einem vergleichsweise geringeren Rechenaufwand einhergehen

Bei Møller-Plesset-Verfahren [5] n -ter Ordnung, auch als MP_n bezeichnet, wird der Hamiltonoperator in einen ungestörten Term $\hat{\mathbf{H}}_0$ und einen Störterm $\lambda\hat{\mathbf{H}}'$ aufgespalten,

$$\hat{\mathbf{H}} = \hat{\mathbf{H}}_0 + \lambda\hat{\mathbf{H}}' . \quad (2.15)$$

Der Störparameter λ kann Werte von $0 \leq \lambda \leq 1$ annehmen. Sofern er genügend klein ist, können Wellenfunktion und Energieeigenwerte in Potenzreihen von λ entwickelt werden,

$$\psi = \psi^{(0)} + \lambda\psi^{(1)} + \lambda^2\psi^{(2)} + \dots , \quad (2.16)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \dots . \quad (2.17)$$

Dabei sind

$$\psi^{(n)} = \frac{1}{n!} \frac{d^n \psi}{d\lambda^n} , \quad (2.18)$$

$$E^{(n)} = \frac{1}{n!} \frac{d^n E}{d\lambda^n} . \quad (2.19)$$

Setzt man Gleichungen (2.16) und (2.17) in die Schrödingergleichung ein und sortiert nach Potenzen von λ , resultieren folgende Beziehungen:

$$\lambda^0 : \quad (\hat{\mathbf{H}}_0 - E^{(0)})\psi^{(0)} = 0 , \quad (2.20)$$

$$\lambda^1 : \quad (\hat{\mathbf{H}}_0 - E^{(0)})\psi^{(1)} = (E^{(1)} - \hat{\mathbf{H}}')\psi^{(0)} , \quad (2.21)$$

$$\lambda^2 : \quad (\hat{\mathbf{H}}_0 - E^{(0)})\psi^{(2)} = (E^{(1)} - \hat{\mathbf{H}}')\psi^{(1)} + E^{(2)}\psi^{(0)} . \quad (2.22)$$

\vdots

Mit der bekannten Hartree-Fock-Wellenfunktion $\psi^{(0)}$ und dem Energieeigenwert $E^{(0)}$ für das ungestörte System lassen sich nun sukzessiv die höheren Korrekturen $\psi^{(n)}$ und $E^{(n)}$ und letztlich die Gesamtenergie des entsprechenden Störungsgrades berechnen,

$$E = E^{(0)} + E^{(1)} + E^{(2)} + \dots . \quad (2.23)$$

Die Summe aus $E^{(0)}$ und $E^{(1)}$ entspricht der Hartree-Fock-Energie. Eine MP2-Berechnung ist daher die erste Verbesserung gegenüber dem Hartree-Fock-Niveau. Die Gesamtenergien unterschiedlicher Störungsgrade konvergieren oft alternierend zum wahren Energiewert im unendlichen Störungsgradlimit. Ungerade Ordnungen liefern häufig keine signifikanten Verbesserungen, weshalb nach dem MP2-Niveau das MP4-Niveau die wichtigste und meistgenutzte Methode ist, die mit einem noch vertretbaren Rechenaufwand verbunden ist.

Coupled cluster-Theorie

Bei den *coupled cluster*-(CC)-Methoden wird ein exponentieller Ansatz zur Entwicklung der N -Elektronen-Wellenfunktion verwendet,

$$\psi = e^{\hat{\mathbf{T}}} \phi_0 = \left(1 + \hat{\mathbf{T}} + \frac{1}{2!} \hat{\mathbf{T}}^2 + \frac{1}{3!} \hat{\mathbf{T}}^3 + \dots \right) \phi_0 . \quad (2.24)$$

Üblicherweise wird dabei die Hartree-Fock-Wellenfunktion des Grundzustandes ϕ_0 benutzt. Der Clusteroperator

$$\hat{\mathbf{T}} = \sum_{j=1}^n \hat{\mathbf{T}}_j = \hat{\mathbf{T}}_1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \hat{\mathbf{T}}_3 + \dots \quad (2.25)$$

erzeugt aus der im Voraus ermittelten Hartree-Fock-Wellenfunktion, bzw. Slaterdeterminante angeregte Determinanten. Der Index j bezeichnet dabei die maximale Anzahl gleichzeitig angeregter Elektronen. Die Einfachanregung beispielsweise ist definiert als

$$\hat{\mathbf{T}}_1 \phi_0 = \sum_{a=n+1}^{\infty} \sum_{i=1}^n t_i^a \phi_i^a. \quad (2.26)$$

In diesem Beispiel ist ϕ_i^a eine einfach angeregte Slaterdeterminante deren Index i für das im Grundzustand besetzte Orbital steht dessen Elektron in das unbesetzte Orbital a angeregt wird. Die Entwicklungsparameter t_i^a , welche man auch als *cluster-Amplituden* bezeichnet, werden nicht-variational bestimmt.

Wie bei den CI-Verfahren wird die Gesamtwellenfunktion aus der Wellenfunktion des Grundzustandes und den Wellenfunktionen der angeregten Zustände erhalten. Auch würde man wieder mit einem hypothetischen vollständigen Basissatz unter Berücksichtigung aller Anregungen die wahre Wellenfunktion erhalten. In der Praxis beschränkt man sich in der Regel auf CC-Operatoren zweiter bis vierter Ordnung, da der Rechenaufwand mit der Ordnung stark ansteigt. *Coupled cluster*-Methoden sind CI-Methoden gleicher Ordnung jedoch überlegen, da die Entwicklung der Potentialfunktion, hier am Beispiel vom CCD-Typ, *coupled cluster doubles*, mit $\hat{\mathbf{T}} = \hat{\mathbf{T}}_2$,

$$e^{\hat{\mathbf{T}}} = 1 + \hat{\mathbf{T}} + \frac{1}{2!} \hat{\mathbf{T}}^2 + \dots = 1 + \hat{\mathbf{T}}_2 + \frac{1}{2} \hat{\mathbf{T}}_2^2 + \dots \quad (2.27)$$

neben den sogenannten *connected double excitations* auch *disconnected quadruple excitations* in Form des $\frac{1}{2} \hat{\mathbf{T}}_2^2$ -Terms beinhaltet. Für das Beispiel zweier unendlich weit voneinander entfernten Heliumatome würde eine CCD-Rechnung die Vierfachanregung durch Zweifachanregungen modellieren, was CC-Methoden im Gegensatz zu CI-Methoden größenkonsistent macht.

Als “Goldstandard der Quantenchemie” hat sich die CCSD(T)-Methode erfolgreich einen Namen verschafft. Bei ihr wird der sehr rechenintensive $\hat{\mathbf{T}}_3$ -Operator näherungsweise behandelt. Der Rechnerische Aufwand liegt nicht höher als der einer MP5-Rechnung, liefert aber Ergebnisse von MP6-Qualität [4].

2.1.3 Basissätze

Es wurde bereits erwähnt, daß sich theoretisch die wahre Wellenfunktion als Linearkombination eines unendlichen, sog. vollständigen Basissatzes beschreiben läßt. Da dies praktisch nicht möglich ist, ist jede quantenmechanische Rechnung vom *basis set*

truncation error betroffen. Um diesen Fehler zu minimieren, ist es daher erstrebenswert für die Basisfunktionen optimale funktionale Formen zu wählen. Beispielsweise reflektieren die Orbitale vom Slater-Typ (STO) die Eigenfunktion des Wasserstoffatoms. Die STO-Basisfunktionen sind durch Produkte aus Kugelflächenfunktionen und Exponentialtermen definiert. In kartesischen Koordinaten sind sie als

$$\chi_S(kmn) = Nx^k y^m z^n e^{-\zeta r} \quad (2.28)$$

gegeben, wobei

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \quad (2.29)$$

ist. Die Exponenten k , m und n sind natürliche Zahlen, ζ ist der Orbitalexponent und N ein Normierungsfaktor, um Gleichung (2.4) zu erfüllen. Die Summe $L = k + m + n$ legt den Orbitaltyp fest. Beispielsweise erhält man mit $L = 0$ ein s -Orbital und mit $L = 1$ p -Orbitale.

Als Alternative zu den STOs schlug Boys 1950 die Nutzung von kartesischen Gaußfunktionen, *Gaussian type orbitals* - GTOs, vor [6],

$$\chi_G(kmn) = Nx^k y^m z^n e^{-\zeta r^2} . \quad (2.30)$$

Der Unterschied zwischen der Form der GTO und STO besteht im Exponentialterm, der mit r^2 eine Gauß-Funktion darstellt. Die funktionale Form der GTO ist physikalisch weniger sinnvoll als die der STO, da sie in Kernnähe, bei kleinen r , einen unnatürlich flachen statt steil ansteigenden Verlauf nehmen und zu großen r deutlich schneller gegen Null konvergieren. In der Regel benötigt man eine Linearkombination von etwa vier GTO, um ein STO zu approximieren. Ausschlaggebend für die praktisch exklusive Verwendung der GTO in quantenchemischen Rechenverfahren ist, daß praktisch alle dabei zu lösenden Integrale analytisch gelöst werden können. Häufig werden mehrere einfache GTO, *primitive gaussians*, linear kombiniert zu *contracted gaussians* zusammengefasst. Die Entwicklungsfaktoren werden dabei vorab durch Energieminimierung optimiert, analog zu Gleichung (2.6), und als unveränderliche Kontraktionskoeffizienten vorgegeben. Die Wellenfunktionen für Moleküle werden nach dem LCAO-MO-Ansatz ebenfalls aus linear kombinierten Basisfunktionen der Atome konstruiert.

Unter den verschiedenen Basissätzen haben sich die cc-pVXZ (*correlation consistent polarized valance X-tuple zeta*)-Basissätze von Dunning *et al.* [7] etabliert und bewährt. Sie sind darauf ausgelegt mit wachsendem Basissatzniveau, welches durch die Kardinalzahl X gegeben ist, systematisch der Energie im Limit des vollständigen

Basissatzes entgegenzustreben, was den Einsatz von Extrapolationsschemata¹ zur Abschätzung der Energie im Basissatzlimit ermöglicht. Beispielhaft sei der relativ kleine cc-pVDZ-, bzw. *correlation consistent polarized valence double zeta*-Basissatz für das Kohlenstoffatom [7–9] näher erläutert:

```

S   8   1.00
    6665.00000      0.692000000E-03
    1000.00000      0.532900000E-02
    228.000000      0.270770000E-01
    64.7100000      0.101718000
    21.0600000      0.274740000
    7.49500000      0.448564000
    2.79700000      0.285074000
    0.521500000      0.152040000E-01
S   8   1.00
    6665.00000      -0.146000000E-03
    1000.00000      -0.115400000E-02
    228.000000      -0.572500000E-02
    64.7100000      -0.233120000E-01
    21.0600000      -0.639550000E-01
    7.49500000      -0.149981000
    2.79700000      -0.127262000
    0.521500000      0.544529000
S   1   1.00
    0.159600000      1.000000000
P   3   1.00
    9.43900000      0.381090000E-01
    2.00200000      0.209480000
    0.545600000      0.508557000
P   1   1.00
    0.151700000      1.000000000
D   1   1.00
    0.550000000      1.000000000

```

S, P und D bezeichnen den Orbitaltyp, gefolgt von der Anzahl n der *primitive gaussians* der entsprechenden Basisfunktion. In den jeweils folgenden n Zeilen sind der jeweilige Orbitalexponent und der zugehörige Kontraktionskoeffizient gegeben. Die Orbitalreihenfolge ist systematisch $1s$, $2s$, $2p$, usw. von oben nach unten zu lesen. Das $1s$ -Orbital wird im Beispiel durch eine kontrahierte Gauß-Funktion, bestehend aus acht *primitive gaussians* gebildet. Die Valenzschale ist vom *double zeta*-Typ, d.h. jedes Valenzorbital wird durch *zwei* Basisfunktionen beschrieben, zwei vom s -Typ und sechs vom p -Typ. Es genügt dafür die Angabe von zwei p -Funktionen, die gleichermaßen die p_x , p_y und p_z -Orbitale beschreiben. Die Basisfunktion vom d -Typ dient als Polarisationsfunktion.

¹Näheres und praktische Anwendungen zur Extrapolation von Wechselwirkungsenergien finden sich in den Kapiteln 3 und 4.

Für die Bestimmung von zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien sind zusätzliche langreichweitige *primitive gaussians* erforderlich, die sich durch kleine Werte des Orbitalexponenten ζ auszeichnen. Kendall *et al.* [10] entwickelten verbesserte, *augmented*, Varianten der Basisätze von Dunning *et al.*, bei denen die Basisfunktionen der Valenzschale und der Polarisationsfunktion um einen Satz von Diffusfunktionen erweitert werden:

```
S  1  1.00
    0.469000000E-01    1.00000000
P  1  1.00
    0.404100000E-01    1.00000000
D  1  1.00
    0.151000000    1.00000000
```

2.1.4 Bindungsfunktionen

Die Bestimmung von zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien kann durch den Einsatz von Bindungsfunktionen noch weiter verbessert werden. Dabei sind die Bindungsfunktionen nicht auf den Atomen zentriert sondern zentral auf der Verbindungsachse zweier Moleküle positioniert. Dieser Ansatz wurde erstmals von Tao [11] zur Bestimmung von Dissoziationsenergien eingesetzt und später auf die Berechnung von van-der-Waals-Wechselwirkungen übertragen [12, 13]. Durch Bindungsfunktionen können die langreichweitigen Dispersionswechselwirkungen besser beschrieben und die Annäherung an die Energie im Basissatzlimit signifikant verbessert werden.

Sowohl die Basissätze von Dunning als auch Bindungsfunktionen spielen bei der Bestimmung der zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien von N₂O und Ethylenoxid eine wichtige Rolle. Mehr dazu findet sich in den entsprechenden Kapiteln 3 und 4.

2.1.5 Berechnung zwischenmolekularer Wechselwirkungsenergien

Für die Berechnung zwischenmolekularer Wechselwirkungsenergien hat sich der sogenannte Supermolekülansatz durchgesetzt². Das zugrundeliegende Prinzip ist denkbar einfach. Die Wechselwirkungsenergie einer fixen Konfiguration ergibt sich als Differenz

²Einen Ansatz zur direkten Berechnung der Wechselwirkungsenergie stellt die *symmetry-adapted perturbation theory*, SAPT, dar [14]. Das Verfahren weist jedoch Defizite bei der systematischen Erweiterbarkeit zur Annäherung der Energie an das Basissatzlimit auf. Desweiteren gestaltet sich die Verfügbarkeit entsprechender Programmcodes schwierig.

zwischen der Energie des gesamten Systems, dem Supermolekül, und den Energien der einzelnen Monomere,

$$V_{12\dots N} = E_{12\dots N} - \sum_{i=1}^N E_i . \quad (2.31)$$

Für den Fall eines Paarpotentials wird Gleichung (2.31) zu

$$V_{12} = E_{12} - E_1 - E_2 . \quad (2.32)$$

Durch Variation der Abstände und der gegenseitigen Orientierung der beiden Monomere kann man systematisch die Potentialhyperfläche abtasten, um Stützstellen für die Anpassung einer Potentialfunktion zu gewinnen. Der Supermolekülansatz bedarf in jedem Falle einer größenkonsistenten Methode wie der beschriebenen Møller-Plesset-Methode oder eines *coupled cluster*-Verfahrens. CI-Verfahren sind wegen ihrer mangelnden Größenkonsistenz ungeeignet, da nach Gleichung (2.14) nicht erwartet werden kann, daß die Wechselwirkungsenergie V_{12} mit wachsendem Abstand asymptotisch gegen Null konvergiert. Methoden, die die Elektronenkorrelation gut beschreiben, sind zu bevorzugen, da diese die langreichweitigen Dispersionswechselwirkungen maßgeblich bestimmen.

Der Supermolekülansatz leidet an den Effekten der in der Praxis immer unvollständigen Basissätze, die den sogenannten *basis set truncation error* ausmachen. Diesem kann man, insbesondere mit den vorgestellten *correlation consistent*-Basissätzen, durch Verfahren begegnen, die die Energien zum vollständigen Basissatzlimit extrapolieren. Auf Details dazu wird in den Kapiteln 3 und 4 eingegangen. Der auch auftretende Basissatzsuperpositionsfehler kann ebenfalls, wie nachfolgend beschrieben, nahezu vollständig eliminiert werden.

Basissatzsuperpositionsfehler (BSSE)

Berechnet man die Monomerenergien E_1 und E_2 , so stehen den Elektronen der Monomere jeweils nur die monomereigenen Basisfunktionen zur Verfügung. Bei der Berechnung der Dimerenergie E_{12} stehen hingegen die Basisfunktionen beider Monomere zur Verfügung. Praktisch besitzt das Dimer also einen größeren Basissatz, was in einer unphysikalischen Energieabsenkung gegenüber dem Berechnungsniveau der Monomerenergien führt. Dies ist ein Effekt des unvollständigen Basissatzes, der im Limit des vollständigen Basissatzes verschwinden würde.

Boys und Bernardi [6] schlugen 1970 die sogenannte *counter-poise*-Korrektur vor. Der Gedanke dabei ist es, bei der Berechnung der Monomerenergien den vollständigen Basissatz des Supermoleküls zu verwenden. Dazu wird bei der Berechnung der Monomerenergie jeweils das nicht betrachtete Monomer “entkernt”, d.h. es besitzt keinen Kern und keine Elektronen. Lediglich die entsprechenden Basisfunktionen werden im Raum positioniert und können von den Elektronen des gerade betrachteten Monomers genutzt werden. Der *counter-poise*-korrigierte Supermolekülansatz nimmt somit die Gestalt

$$V_{12}^{\text{CP}} = E_{12}^{12} - E_1^{12} - E_2^{12} \quad (2.33)$$

an. Der hochgestellte Index bezeichnet dabei den verwendeten Basissatz, hier also alle Basisfunktionen des Supermoleküls bei der Berechnung aller drei relevanten Energien.

2.2 Zweikörpereigenschaften

Die Qualität einer Paarpotentialfunktion läßt sich bewerten, indem man mit ihr typische Zweikörpereigenschaften berechnet. Ein empfindlicher Test für die Tiefe der Potentialminima und somit für die korrekte Wechselwirkungsenergie ist der zweite Virialkoeffizient der thermischen Virialzustandsgleichung. Neben Zustandsgrößen bieten Transportdaten für das verdünnte Gas, wie Wärmeleitfähigkeit und Scherviskosität, eine Bewertungsmöglichkeit. Transporteigenschaften lassen sich mittels der kinetischen Gastheorie berechnen.

2.2.1 Zweite Virialkoeffizienten

Ausdrücke für die Druckvirialkoeffizienten der thermischen Virialzustandsgleichung lassen sich statistisch-thermodynamisch aus der Zustandssumme eines Systems herleiten. Der klassische zweite Virialkoeffizient für ein einatomiges Gas ergibt sich nach

$$B_{\text{cl}}(T) = -2\pi N_{\text{A}} \int_0^{\infty} \left[e^{-\beta V_{12}(R)} - 1 \right] R^2 \, dR. \quad (2.34)$$

Darin steht N_{A} für die Avogadro-Konstante, $V_{12}(R)$ ist das hier nur vom Abstand R abhängige Paarwechselwirkungspotential und $\beta = \frac{1}{k_{\text{B}}T}$ mit der Boltzmannkonstante k_{B} und der Temperatur T . Betrachtet man komplexe asymmetrische Moleküle, so kommt eine Orientierungsabhängigkeit hinzu, siehe Gleichung (3.7).

Bei tiefen Temperaturen treten zunehmend Quanteneffekte auf, welche der klassische Ausdruck nach Gleichung (2.34) nicht berücksichtigt. Im wesentlichen gibt es zwei Ansätze Quantenkorrekturen einzuführen. Entweder man fügt Korrekturen zum klassischen Virialkoeffizienten in Form einer Störungsentwicklung hinzu oder man ersetzt das Paarpotential durch ein effektives Paarpotential. Im ersten Fall wird der klassische Virialkoeffizient um Quantenkorrekturen verschiedener Ordnungen erweitert [15],

$$B(T) = B_{\text{cl}}(T) + \lambda B_{\text{qm},1}(T) + \lambda^2 B_{\text{qm},2}(T) + \lambda^3 B_{\text{qm},3}(T) + \dots, \quad (2.35)$$

mit $\lambda = \frac{\hbar^2 \beta}{12m}$ und $\hbar = \frac{h}{2\pi}$, wobei h das Plancksche Wirkungsquantum ist. m ist die Atommasse. Die Quantenkorrektur erster Ordnung lautet

$$\lambda B_{\text{qm},1}(T) = 2\lambda\pi N_A \int_0^\infty [\beta V'(R)]^2 e^{-\beta V_{12}(R)} R^2 dR. \quad (2.36)$$

Alternativ lässt sich im klassischen Ausdruck nach Gleichung (2.34) ein effektives Paarpotential nach Feynman und Hibbs [16] verwenden,

$$V_{12,\text{QFH}}(T) = V_{12} + \frac{\hbar^2}{12mk_B T} \nabla^2 V_{12}. \quad (2.37)$$

Der Einsatz des effektiven Potentials ist numerisch elegant handhabbar, da das Integral für den Virialkoeffizienten in Gleichung (2.34) direkt ausgewertet werden kann. Auch in statistischen Vielteilchensimulationen, vgl. Kapitel 5, ist es unkompliziert einsetzbar.

Nicht nur die zweiten Druckvirialkoeffizienten sondern auch die zweiten akustischen Virialkoeffizienten der Schallgeschwindigkeitsvirialreihe können ein Test des Potentials sein. Die Bestimmung zweiter akustischer Virialkoeffizienten ist jedoch auf die Kenntnis genauer Wärmekapazitätsdaten angewiesen. In Kapitel 4 zu Ethylenoxid wird dies von Relevanz sein.

2.2.2 Transporteigenschaften verdünnter Gase

Die Transporteigenschaften verdünnter Gase lassen sich im Rahmen der kinetischen Gastheorie beschreiben. Grundlage aller Betrachtungen ist dabei das Lösen der Boltzmann-Gleichung. Die von Boltzmann formulierte Gleichung ist eine nichtlineare Integral-Differentialgleichung, die die zeitliche und räumliche Entwicklung der Einteilchen-Verteilungsfunktion beschreibt. In ihrer ursprünglichen Form gilt die Gleichung nur im klassisch-mechanischen Grenzfall für Gasteilchen ohne innere Freiheitsgrade, was atomaren Gasen entspricht [17],

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{c} \cdot \nabla f + \frac{1}{m} \mathbf{F} \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{c}} = \int \int (f' f'_1 - f f_1) \sigma_{\mathbf{c}_r} d\mathbf{e}' d\mathbf{c}_1. \quad (2.38)$$

Der erste Summand beschreibt die zeitliche Veränderung der Einteilchen-Verteilungsfunktion f , \mathbf{c} ist der Teilchengeschwindigkeitsvektor, m ist die Teilchenmasse und \mathbf{F} ist ein Kraftvektor, der mögliche externe Kräfte beschreibt. Die Größen auf der rechten Seite sind der differentielle Streuquerschnitt σ und die Relativgeschwindigkeit c_r mit ihrem Richtungseinheitsvektor \mathbf{e} . Mit 1 indizierte Größen bezeichnen die entsprechende Größe für das zweite bei einem Stoß beteiligte Teilchen. Die einfach gestrichenen Größen bezeichnen Zustände vor dem Stoß zweier Teilchen, die ungestrichenen Größen die Zustände nach dem Stoß. Das quantenchemische Analogon der Boltzmann-Gleichung ist die Uehling-Uhlenbeck-Gleichung [18]. Die Verallgemeinerung der klassischen Boltzmann-Gleichung für mehratomige Moleküle ist die Curtiss-Kagan-Maksimov-Gleichung [19–22] und für den quantenmechanischen Fall die Waldmann-Snider-Gleichung [23–25].

Für ein System im globalen thermodynamischen Gleichgewicht resultiert die orts- und zeitunabhängige Maxwell-Verteilung als Lösung der Boltzmann-Gleichung. Im Falle des lokalen Gleichgewichtes ergibt sich die orts- und zeitabhängige lokale Maxwell-Verteilung.

Transportphänomene resultieren jedoch aus Nichtgleichgewichten, wofür bisher keine allgemeine Lösung existiert. Unabhängig voneinander entwickelten Chapman [26] und Enskog [27] eine Näherungslösung für den Nichtgleichgewichtsfall einatomiger Gase. Unter der Annahme nur geringer Abweichungen vom Gleichgewicht, also geringen Gradienten in den untersuchten Transporteigenschaften, lässt sich die Boltzmann-Gleichung linearisieren und prinzipiell lösen.

Da die von Chapman und Enskog gegebenen Ausdrücke für die Transportkoeffizienten für die praktische Berechnung ungeeignet sind, wird die Lösung der Boltzmann-Gleichung durch endlich viele orthogonale Basisfunktionen angenähert. Die Basisfunktionen ermöglichen die Definition generalisierter Streuquerschnitte, die durch Berechnung klassischer Stoßtrajektorien bestimmt werden können. Das Stoßverhalten und somit die generalisierten Streuquerschnitte werden unmittelbar durch das Paarwechselwirkungspotential beeinflusst. Die Transporteigenschaften können als vergleichsweise simple Ausdrücke in Abhängigkeit der Streuquerschnitte formuliert werden. In Abhängigkeit von der Anzahl der verwendeten Basisfunktionen ergeben sich höhere Näherungsordnungen. Nur mit einem theoretisch unendlich großem Basissatz wäre es möglich eine genaue Lösung zu erhalten. Weitere Details finden sich in der Literatur [17, 28–31].

Analog lässt sich auch für die für mehratomige Moleküle verallgemeinerte Boltz-

mann-Gleichung eine Näherungslösung mittels orthogonaler Basisfunktionen bestimmen und daraus wiederum generalisierte Streuquerschnitte. Curtiss [32] leitete 1981 die Beziehungen für die Berechnung klassischer generalisierter Streuquerschnitte für starre lineare Moleküle her, welche von Heck und Dickinson im TRAJECT-Programmcode umgesetzt wurden [33]. 2007 erweiterten Dickinson *et al.* [34] den Formalismus und den TRAJECT-Code für starre nichtlineare Moleküle. Seitdem veröffentlichten Hellmann *et al.* darauf aufbauend und unter Nutzung von *ab initio*-Paarpotentialen mehrere Arbeiten mit Daten zu den Transporteigenschaften verdünnter Gase, u.a. Referenzen [35–41]. Bestandteile dieser Dissertationsschrift setzen diese Reihe fort.

Deutlich aufwendiger ist die Berechnung quantenmechanischer Stoßtrajektorien im Falle der Waldmann-Snider-Gleichung. Vergleiche zwischen klassisch und quantenmechanisch berechneten Streuquerschnitten am Stickstoff-Helium-Paar ergaben, daß, abgesehen von sehr tiefen Temperaturen, Quanteneffekte in den Transporteigenschaften in den meisten Fällen vernachlässigbar klein sein sollten [42, 43].

3 Paarpotential und thermophysikalische Eigenschaften des Distickstoffmonoxids

Die wesentlichen Inhalte dieses Kapitels zu den Untersuchungen an Distickstoffmonoxid wurden 2015 unter dem Titel “*Ab initio intermolecular potential energy surface and thermophysical properties of nitrous oxide*” in *The Journal of Chemical Physics* veröffentlicht [3] und sind entsprechend stark in Inhalt und Wort daran angelehnt. Der Verfasser dieser Dissertation ist dabei der Erstautor und hat den größten Teil der Arbeiten dazu geleistet. Darüber hinaus werden vertiefende Ergänzungen und weitere Details der Arbeit berichtet. Dr. Robert Hellmann, Coautor der Originalveröffentlichung, führte mit dem TRAJECT-Programmcode die Berechnung der Transporteigenschaften durch. Der Verfasser erstellte die dafür nötigen ProgrammROUTINEN zur Implementierung in den Programmcode und wertete die Ergebnisse der Berechnungen aus.

3.1 Einleitung

Distickstoffmonoxid (N_2O), auch bekannt als Lachgas, ist eine wichtige Substanz mit einer weiten Anwendungspalette. Seine allgemeine Bekanntheit erfährt das N_2O durch seine psychoaktive und euphorisierende Wirkung beim Inhalieren sowie durch die Verwendung als Anästhetikum bereits seit der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts. N_2O wird auch als Treibmittel in der Lebensmittelindustrie eingesetzt. Ein Beispiel ist die Sprühsahne, da sich N_2O durch eine gute Wasser- und Fettlöslichkeit sowie Innertheit, im Vergleich zu CO_2 , auszeichnet. In Verbrennungstriebwerken und Kolbenmotoren kann N_2O als leistungssteigerndes Oxidationsmittel verwendet werden, da es beim Hochtemperaturzerfall 33 Molprozent O_2 liefert, gegenüber nur 21 Molprozent O_2 bei der Verwendung von Luft. In den zurückliegenden Jahrzehnten ist N_2O durch gestiegene anthropogen bedingte Emissionen vor allem wegen seines signifikanten Treibhauspotentials [44] sowie seiner Rolle als führende ozonabbauende Substanz des 21. Jahrhunderts [45] in den Focus gerückt.

In der Vergangenheit gab es bereits einige Untersuchungen zu den Minimumsstrukturen des N_2O -Dimers. Dies geschah einerseits durch spektrometrische Methoden [46, 47] und andererseits durch quantenchemische Berechnungen [48, 49]. Die gesamte Potentialhyperfläche (PES - *potential energy surface*) war erst in den vergangenen Jahren Gegenstand von Untersuchungen [50, 51]. Im Jahre 2010 ermittelten Dawes *et al.* [50] die Wechselwirkungsenergien für 1757 N_2O -Dimerkonfigurationen auf dem CCSD(T)-F12b [52, 53]/VTZ-F12 [54]-Niveau. Um die stationären Punkte auf der PES aufzufinden und Rotations-Schwingungs-Spektren zu berechnen, bedienten Sie sich des *interpolating moving least squares* (IMLS) *fitting*. 2011 bestimmten Zheng *et al.* [51] die Wechselwirkungsenergien für rund 10 000 Punkte auf der PES mittels der CCSD(T)-Methode [53] in Verbindung mit dem aug-cc-pVTZ-Basissatz [10], welchen sie durch Bindungsfunktionen ergänzten. Mittels Lagrange-Interpolation identifizierten Zheng *et al.* ebenfalls die PES-Minimumsstrukturen und bestimmten Rotations-Schwingungs-Spektren. Bis zur Veröffentlichung der diesem Kapitel zugrundeliegenden Arbeit [3] existierte kein hochqualitatives Paarpotential für N_2O in geschlossener analytischer Form in der Literatur.

Im Rahmen der eigenen Arbeiten wurde der *counterpoise*-korrigierte Supermolekülsatz [6] angewandt, um die Wechselwirkungsenergien für mehr als zweitausend Dimerkonfigurationen mittels CCSD(T)-Verfahren zu bestimmen. Dabei wurden *triple-zeta* und *quadruple-zeta* Basissätze, ergänzt um zusätzliche Bindungsfunktionen, verwendet. Die so berechneten Wechselwirkungsenergien wurden im Anschluß auf das vollständige Basissatzlimit (CBS-Limit - *complete basis set limit*) extrapoliert. An die extrapolierten Wechselwirkungsenergien wurde eine analytische Sieben-Zentren-Potentialfunktion mit isotropen *site-site*-Wechselwirkungen angepasst. Die analytische Potentialfunktion wurde validiert, indem mit ihr einerseits die zweiten Virialkoeffizienten mittels Beziehungen aus der statistischen Thermodynamik berechnet wurden, und andererseits die Viskosität und Wärmeleitfähigkeit des verdünnten Gases mit der kinetischen Gastheorie für starre lineare Moleküle bestimmt wurden [28, 32, 33, 41].

Die Entwicklung der analytischen Potentialfunktion für das N_2O -Dimer wird in Abschnitt 3.2 detailliert beschrieben. In Abschnitt 3.3 werden die Theorie und die Ergebnisse für die zweiten Virialkoeffizienten vorgestellt, und für die Transportgrößen in Abschnitt 3.4. Die Arbeiten zu N_2O werden in Abschnitt 3.5 zusammengefasst.

3.2 Zwischenmolekulares Potential des N₂O

3.2.1 Monomergeometrie

Das zwischenmolekulare Potential ist eine zwölfdimensionale Hyperfläche, wenn man alle Freiheitsgrade des N₂O-Dimers berücksichtigt. Die Erfahrung, vgl. Referenzen [41, 55–58], hat gezeigt, daß es legitim ist kleine Moleküle ohne innere Rotationsfreiheitsgrade, wie die N₂O Monomere, als starre Rotatoren in ihrer nullpunktsschwingungsgemittelten Struktur zu behandeln. Dadurch resultiert eine vierdimensionale, aber dennoch hochgenaue Potentialhyperfläche. Allen durchgeführten quantenchemischen *ab initio*-Berechnungen liegt die nullpunktsschwingungsgemittelte Geometrie des N₂O zugrunde, welche durch eine N–N-Bindungslänge von $r_{0,NN} = 1,12780$ Å und eine N–O-Bindungslänge von $r_{0,NO} = 1,18856$ Å gekennzeichnet ist. Diese Werte wurden wie folgt erhalten: Zunächst wurde die Geometrie des N₂O-Monomers auf dem *all-electron*-CCSD(T)/cc-pwCVQZ-Niveau [59] optimiert. Die resultierende Gleichgewichtsgeometrie besitzt eine N–N-Bindungslänge von $r_{e,NN} = 1,12666$ Å und eine N–O-Bindungslänge von $r_{e,NO} = 1,18474$ Å. Anschließend wurde eine *cubic force field*-Berechnung auf demselben Niveau durchgeführt, und die diesem Niveau entsprechenden schwingungsgemittelten Bindungslängen mit $r_{0,NN} = 1,12885$ Å und $r_{0,NO} = 1,18890$ Å ermittelt. Abschließend wurde die Differenz zwischen den nullpunktsschwingungsgemittelten Bindungslängen und den Gleichgewichtsbindungsängen zur hochgenauen *all-electron*-CCSD(T)/cc-pCV6Z-Gleichgewichtsgeometrie mit $r_{e,NN} = 1,12561$ Å und $r_{e,NO} = 1,18440$ Å addiert, und somit eine gute Approximation der nullpunktsschwingungsgemittelten Struktur auf CCSD(T)/cc-pCV6Z-Niveau erhalten,

$$r_0^{\text{cc-pCV6Z}} \approx r_e^{\text{cc-pCV6Z}} + \left(r_0^{\text{cc-pwCVQZ}} - r_e^{\text{cc-pwCVQZ}} \right). \quad (3.1)$$

Dieser Ansatz liefert in der Regel sehr verlässliche Geometrien, welche sich im allgemeinen gut mit Daten aus spektrometrischen Messungen decken, wie bereits früher in Arbeiten der Forschungsgruppe um Hellmann und Bich gezeigt wurde [2, 41]. Die hier für N₂O berechneten nullpunktsschwingungsgemittelten Bindungslängen decken sich ebenfalls sehr gut mit den berechneten Werten von Chang *et al.* [60].

3.2.2 *Ab initio*-Berechnung der Wechselwirkungsenergien

Um die Geometrie eines N₂O-Dimers, bestehend aus starren Monomeren, zu beschreiben, bietet es sich an, die vier Variablen R , θ_1 , θ_2 und ϕ zu verwenden, die wie folgt

definiert sind: R bezeichnet den Abstand zwischen den Massenschwerpunkten der Monomere, θ_1 und θ_2 sind die Winkel zwischen der R -Achse und den entsprechenden Bindungsvektoren der Moleküle 1 und 2, und ϕ ist der Diederwinkel¹. Der Bindungsvektor zeigt von den Stickstoffatomen in Richtung des Sauerstoffatoms. Aufgrund von Symmetrien ist es ausreichend einen Ausschnitt der Potentialhyperfläche im Bereich von $0^\circ \leq (\theta_1, \theta_2, \phi) \leq 180^\circ$ zu betrachten, um den gesamten Konfigurationsraum zu erfassen. Es wurden 100 verschiedene Winkelerorientierungen erzeugt, indem die θ -Winkel in 30° -Schritten variiert wurden, wobei ϕ in 45° -Schritten variiert wurde für die Fälle $(\theta_1 \vee \theta_2) \in \{0^\circ, 30^\circ, 150^\circ, 180^\circ\}$ und in 30° -Schritten für $(\theta_1 \wedge \theta_2) \in \{60^\circ, 90^\circ, 120^\circ\}$. Für jede Orientierung wurden bis zu 22 Schwerpunktsabstände im Intervall von 2,0 Å bis 10,0 Å betrachtet. Einzelne Konfigurationen wurden verworfen wenn zwei Atome zu dicht beieinander lagen oder in Fällen der Nichtkonvergenz von quantenchemischen Rechnungen, verursacht durch lineare Abhängigkeiten in den Basissätzen. Daraus resultierten 2016 brauchbare Konfigurationen. Basierend auf diesen 2016 Punkten auf der Potentialhyperfläche wurde eine erste analytische Potentialfunktion erstellt und deren zwei globale Minimumskonfigurationen identifiziert, welche in die Betrachtungen eingeschlossen wurden. Für alle 2018 Konfigurationen wurden die zwischenmolekularen Wechselwirkungsenergien bestimmt

Die Paarwechselwirkungsenergien $V(R, \theta_1, \theta_2, \phi)$ wurden mit dem Supermolekülan-satz und voller *counterpoise*-Korrektur auf dem *frozen-core*-CCSD(T)-Niveau bestimmt. Dies geschah unter Verwendung der aug-cc-pVXZ-Basissätze [10] sowohl für $X=3(T)$ als auch $X=4(Q)$. Beide Basissätze wurden um einen kleinen $3s3p2d1f$ -Satz von Bindungsfunktionen ergänzt, welcher mittig auf der R -Achse positioniert wurde. Die Exponenten der Bindungsfunktionen sind 0,1, 0,3 und 0,9 für s und p , 0,25 und 0,75 für d und 0,45 für f .

Die Korrelationsanteile der berechneten Wechselwirkungsenergien, $V_{\text{CCSD(T)corr}}$, wurden mit dem Extrapolationsschema nach Halkier *et al.* [61] zum vollständigen Basissatzlimit extrapoliert,

$$V_{\text{CCSD(T)corr}}(X) = V_{\text{CCSD(T)corr}}^{\text{CBS}} + \alpha X^{-3}. \quad (3.2)$$

Da die Hartree-Fock-Anteile der Wechselwirkungsenergien viel schneller zum Basis-satzlimit konvergieren als die Korrelationsanteile, wurden die Hartree-Fock-Energien

¹Dies entspricht den minimal zur Beschreibung der Dimerkonfiguration nötigen Eulerwinkeln, wobei hier ψ_1 , ψ_2 und ϕ_1 null sind, und $\phi_2 = \phi$. Für Details vergleiche man mit Abschnitt 4.2.2 und Gleichung (4.2).

der aug-cc-pVQZ-Rechnungen als gute Näherung für das entsprechende Basissatzlimit angenommen. Die endgültigen Wechselwirkungsenergien für die Anpassung der Potentialfunktion ergeben sich aus der Summe der extrapolierten CCSD(T)-Korrelationsenergien und den HF/aug-cc-pVQZ-Energien,

$$V_{\text{final}} = V_{\text{HF}}^{\text{QZ}} + V_{\text{CCSD(T)}}^{\text{CBS}} \cdot \text{corr} \cdot \quad (3.3)$$

Für einige stark abstoßende Dimerkonfigurationen, für gewöhnlich $V \gg 5000$ K, kam es bei den CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Rechnungen nicht zur Konvergenz. In diesen Fällen wurden stattdessen die Energiewerte der CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Rechnungen genutzt, um eine möglichst stabile analytische Potentialfunktion zu gewährleisten. Da den stark abstoßenden Bereichen der Potentialhyperfläche keine signifikante Bedeutung bei der Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften in den betrachteten Temperaturintervallen zukommt, ist dieser Ansatz gerechtfertigt. Dem wurde bei der Anpassung der Potentialfunktion an die Energiewerte durch eine entsprechende Mindergewichtung der stark repulsiven Werte Rechnung getragen. Die Ergebnisse aller *ab initio*-Rechnungen für alle 2018 Konfigurationen sind im elektronischen Zusatzmaterial [62] der Originalveröffentlichung [3] aufgeführt. Alle quantenchemischen Rechnungen zu N₂O wurden mit dem Programmpaket CFOUR [63] durchgeführt.

3.2.3 Analytische Potentialfunktion

Eine analytische *site-site*-Potentialfunktion mit sieben Wechselwirkungszentren (*sites*) auf jedem N₂O-Monomer wurde an die berechneten Wechselwirkungsenergien angepasst. Daraus resultieren insgesamt 28 Kombinationen für verschiedene Arten von *site-site*-Wechselwirkungen. Die *sites* wurden zu Beginn intuitiv auf die Atome und die Bindungen des N₂O-Monomers positioniert und ihre Positionen auf der Molekülachse während der Anpassung als freie Parameter behandelt. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei *sites* besitzt die Gestalt

$$V_{ij}(R_{ij}) = A_{ij} \exp(-\alpha_{ij} R_{ij}) - f_6(R_{ij}, b_{ij}) \frac{C_{6ij}}{R_{ij}^6} - f_8(R_{ij}, b_{ij}) \frac{C_{8ij}}{R_{ij}^8} + \frac{q_i q_j}{R_{ij}} \cdot \quad (3.4)$$

Dabei bezeichnet R_{ij} den Abstand zwischen *site i* im Molekül 1 und *site j* im Molekül 2. f_6 und f_8 sind Dämpfungsfunktionen nach Tang und Toennies [64],

$$f_n(R_{ij}, b_{ij}) = 1 - \exp(-b_{ij} R_{ij}) \sum_{k=0}^n \frac{(b_{ij} R_{ij})^k}{k!} \cdot \quad (3.5)$$

Sie sorgen dafür, daß die Dispersionsterme mit C_6 und C_8 im kurzreichweitigen Bereich keine nennenswerte Wirkung entfalten. Die gesamte Paarwechselwirkungsenergie für eine gegebene Dimerkonfiguration ergibt sich aus der Summe über alle 49 *site-site*-Wechselwirkungen,

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \phi) = \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 V_{ij} [R_{ij}(R, \theta_1, \theta_2, \phi)] . \quad (3.6)$$

Die Parameter A , α , b , C_6 , und C_8 für alle 28 Arten von *site-site*-Kombinationen, die *site*-Ladungen q für alle sieben *sites* sowie die Lage der *sites* im N₂O-Monomer wurden in einer nichtlinearen Anpassung der kleinsten Quadrate an die 2018 berechneten Wechselwirkungsenergien angepasst. Dies geschah mithilfe des Levenberg-Marquardt-Algorithmus. Dafür war es erforderlich die Ableitungen nach allen Parametern in ein Fortran-Anpassungsprogramm zu implementieren.

Die Anpassung unterlag vier Zwangsbedingungen:

1. Elektroneutralität, d.h. die Summe der Ladungen aller *sites* musste null sein.
2. Das isotrope Mittel des C_6 -Dispersionskoeffizienten, $C_{6\text{iso}} = \sum_{i=1}^7 \sum_{j=1}^7 C_{6ij}$, musste dem genauen experimentellen Wert von 184,9 a.u. entsprechen [65], der aus Dipol-Oszillator Stärkeverteilungsmessungen (DOSD - *dipole oscillator strength distribution*) stammt.
3. Das Dipolmoment sollte -0,061080 a.u. betragen.
4. Das Quadrupolmoment sollte -2,6710 a.u. betragen.

Die Multipolmomente wurden aus *frozen-core*-CCSD(T)/aug-cc-pV6Z-Rechnungen erhalten und sind in Tabelle 3.1 aufgeführt. Es kann angenommen werden, daß die besten Werte auf 0,5% des Wertes des Basissatzlimits konvergiert sind. Diese Multipolwerte stimmen sehr gut mit denen von Chang *et al.* [60] aus CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Rechnungen überein.

Die optimierten *site*-Positionen im N₂O-Monomer sind in Abb. 3.1 dargestellt. Die Koordinaten der *sites*, der Atome sowie die *site*-Ladungen sind in Tab. 3.2 aufgeführt.

Abbildung 3.2 vergleicht in einem Streubild die aus der Potentialfunktion bestimmten Wechselwirkungsenergiwerte mit den entsprechenden *ab initio*-Werten und verdeutlicht die hohe Qualität der Anpassung, bzw. der analytischen Potentialfunktion. Der mittlere absolute Fehler (*MAE* – *mean absolute error*) der angepassten Potentialfunktion wurde für drei Intervalle des Potentials berechnet. Der MAE beträgt 2,05 K für Werte zwischen dem globalen Minimum und +1 000 K, 34 K zwischen 1 000 K und

Tabelle 3.1: Ergebnisse der *frozen-core*-CCSD(T)/aug-cc-pVXZ-Multipolstudie: Das Dipolmoment μ und das Quadrupolmoment Q_{zz} konvergieren mit wachsender Basissatzgröße. Der aug-cc-pV6Z-Wert ist praktisch konvergiert.

Basissatz	$\mu/\text{a.u.}$	$Q_{zz}/\text{a.u.}$
aug-cc-pVDZ	-0,059822	-2,7468
aug-cc-pVTZ	-0,056555	-2,6943
aug-cc-pVQZ	-0,059377	-2,6775
aug-cc-pV5Z	-0,060627	-2,6729
aug-cc-pV6Z	-0,061080	-2,6710
Chang <i>et al.</i> [60]		-2,689

Tabelle 3.2: Kartesische Koordinaten der *sites* und der Atome im N₂O-Monomer sowie die *site*-Ladungen wie sie aus der Anpassung der Potentialfunktion resultieren.

<i>site</i>	$z/\text{\AA}$	$q/\sqrt{\text{K}\text{\AA}}$
1	-0,132417441732E+01	0,294228450905E+03
2	-0,126514984899E+01	-0,525704251847E+03
3	-0,344972686204E+00	0,200747708618E+04
4	-0,911957690076E-01	-0,350638096820E+04
5	0,222144899316E+00	0,220026451230E+04
6	0,111126111420E+01	-0,113629696883E+04
7	0,128749964846E+01	0,666412139492E+03
N	-1,20094	—
N	-0,07314	—
O	1,11542	—

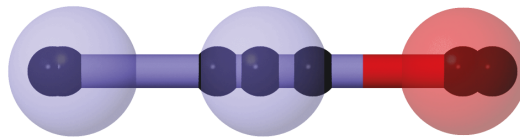


Abbildung 3.1: Lage der sieben Wechselwirkungszentren im N₂O-Monomer nach der Optimierung im Rahmen der Anpassung der Potentialfunktion.

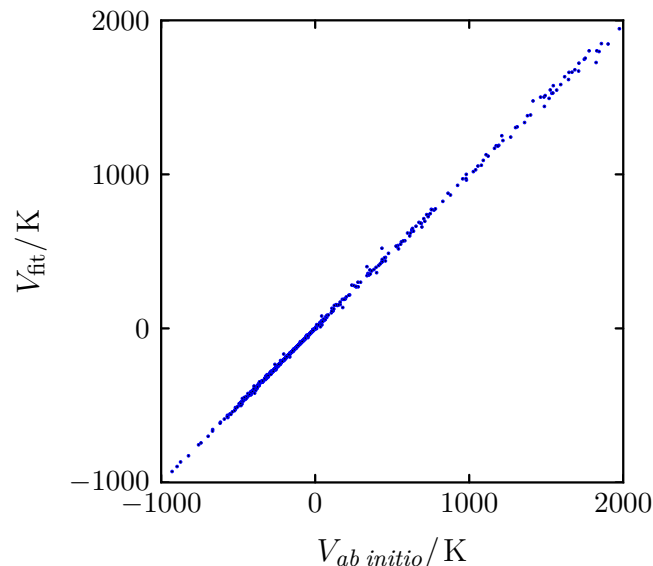


Abbildung 3.2: Wechselwirkungsenergien der analytischen Potentialfunktion nach Gl. (3.6) aufgetragen gegen die *ab initio*-Wechselwirkungsenergien nach Gl. (3.3).

5 000 K, sowie 277 K im Intervall zwischen 5 000 K und 30 000 K. Zwischen 30 000 K und den größten Wechselwirkungsenergien im Bereich um 200 000 K nimmt der MAE noch größere Werte an, jedoch ist dieser stark repulsive Bereich praktisch irrelevant für die Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften. Es war jedoch sinnvoll diese extremen Energiewerte in die Anpassung einzubeziehen, damit die analytische Potentialfunktion eine physikalisch sinnvolle und ausreichend große Energiebarriere bei sehr kleinen Schwerpunktsabständen zweier Monomere beschreibt. Bei der praktischen Implementierung der Potentialfunktion sollte desweiteren bei noch kleineren Abständen ein harter Kern definiert werden, da die Potentialfunktion bei Extrapolation zu sehr kleinen Abständen hin unphysikalisches Verhalten zeigt. Dies ist insbesondere bei Monte-Carlo-Simulationen wichtig, bei denen eine zufällige Teilchenpositionierung in diese unphysikalischen Bereiche vordringen kann. Ausgehend von einer detaillierten Untersuchung des Verhaltens der Potentialfunktion im kurzreichweitigen Bereich über die Stützstellen der Anpassung hinaus sowie des Einflusses des gewählten Hartkernradius auf den zweiten Virialkoeffizienten, hat es sich als sinnvoll erwiesen einen harten Kern bei $R = 1,75 \text{ \AA}$ zu definieren. Dieser Wert von $1,75 \text{ \AA}$ lag wo immer erforderlich allen Berechnungen hier berichteter thermophysikalischer Eigenschaften zugrunde.

Um die Interpolationseigenschaften der Potentialfunktion zu testen, wurde diese auch an reduzierte Eingangsdatensätze angepasst. So wurden beispielsweise einige

Winkelsätze ausgelassen oder zufällig bis zu 25 Prozent aller Stützstellen ausgeschlossen, um zu sehen wie gut eine Anpassung an die verbleibenden Punkte die ausgeschlossenen Punkte beschreiben würde. In allen Szenarien wurde ausnahmslos ein sehr gutes Interpolationsverhalten beobachtet. Das bedeutet, daß das Stützstellengitter ausreichend dicht gewählt wurde und auch die gewählte analytische Form der Potentialfunktion in Verbindung mit dem *site-site*-Ansatz sinnvoll ist. Weiterhin wurde während unterschiedlicher Entwicklungsstufen der Potentialanpassung regelmäßig die Stabilität der Werte des zweiten Virialkoeffizienten überprüft. Da die Werte des Virialkoeffizienten sehr empfindlich auf Form und Tiefe des Potentials reagieren, sind sie ein gutes Testkriterium, um eine optimale Anpassung der Potentialfunktion mit einer minimalen Anzahl an *sites* und Parametern zu gewährleisten.

Abbildung 3.3 zeigt die Abstandsabhängigkeit der analytischen Potentialfunktion und die zugrundeliegenden *ab initio*-Werte für zwölf ausgewählte Winkelerorientierungen. Auf der analytischen Potentialhyperfläche wurden zwei Minima identifiziert, welche sich gut mit den *ab initio*-Ergebnissen von Dawes *et al.* [50] und Zheng *et al.* [51] decken. Tabelle 3.3 vergleicht die Minimumsstrukturen mit denen der Literatur. Bei beiden Dimer-Minimumsstrukturen liegen die Monomere schräg gekippt in einer Ebene, einmal nahezu parallel und einmal antiparallel. Die beiden Konfigurationen ähneln stark den Konfigurationen 11 und 12 in Abbildung 3.3.

Tabelle 3.3: Minima der analytischen Paarpotentialfunktion und *ab initio*-Vergleichsdaten aus der jüngeren Literatur.

Paarpotential	$R/\text{\AA}$	θ_1/deg	θ_2/deg	ϕ/deg	D_e/K
Dawes <i>et al.</i> (2010) [50]	3.359	61.17	118.83	180.0	911.4
Zheng <i>et al.</i> (2011) [51]	3.379	60.8	119.2	180.0	902.9
Crusius <i>et al.</i> (2015) [3]	3.359	61.27	118.73	180.0	929.1
Dawes <i>et al.</i> (2010) [50]	3.499	57.77	63.90	0.0	669.3
Zheng <i>et al.</i> (2011) [51]	3.535	56.3	63.9	0.0	669.5
Crusius <i>et al.</i> (2015) [3]	3.516	57.01	64.12	0.0	666.4

Die Parameter der Potentialfunktion finden sich im elektronischen Zusatzmaterial [62] der Originalveröffentlichung [3], der relevante Auszug ist im Anhang A.1 wiedergegeben. Das elektronische Zusatzmaterial [62] der Originalveröffentlichung [3] enthält desweiteren die Ergebnisse sämtlicher quantenchemischer Rechnungen sowie eine Fortran 90-Routine zum Testen und Implementieren der Potentialfunktion.

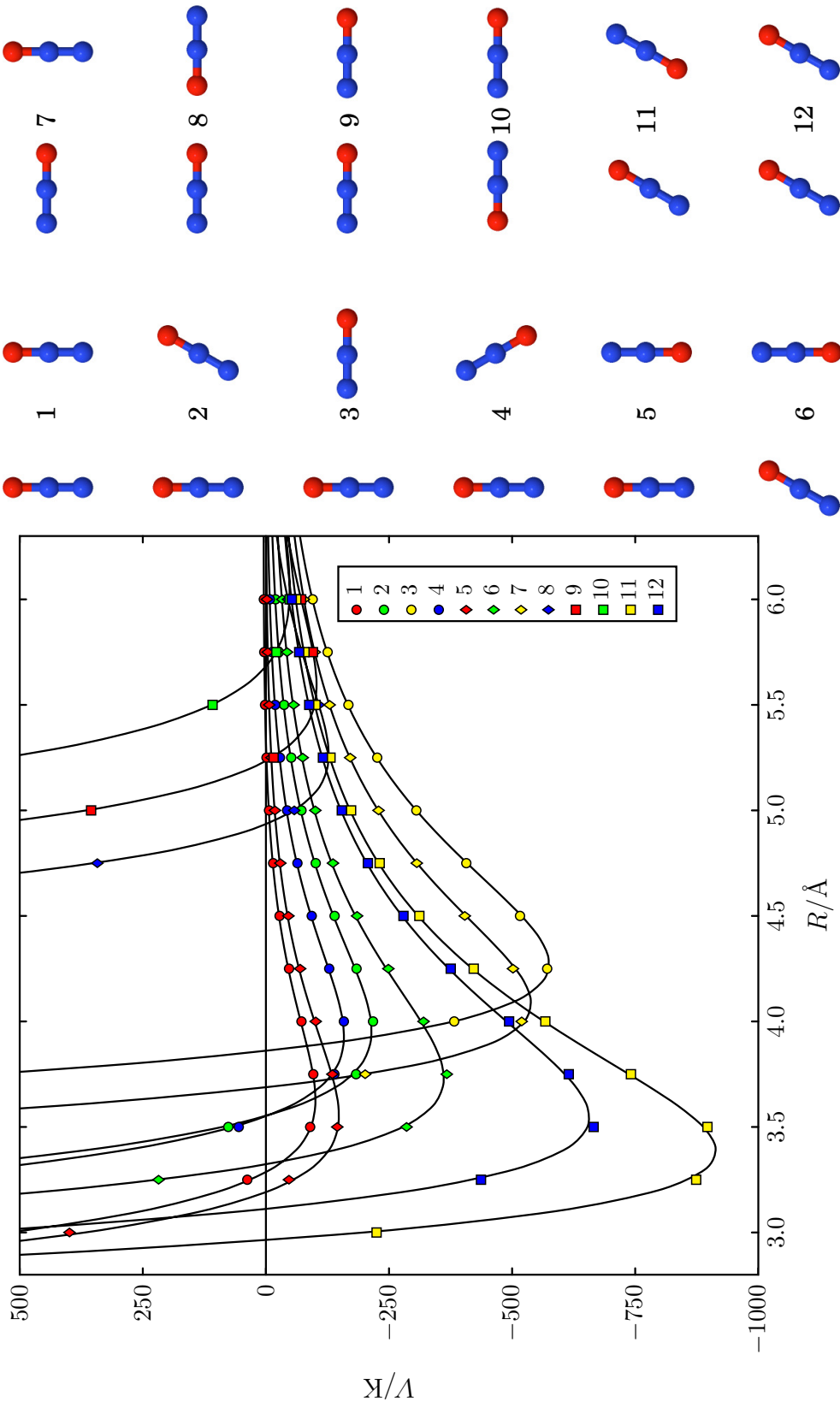


Abbildung 3.3: Abstandsabhängigkeit des $\text{N}_2\text{O}-\text{N}_2\text{O}$ Paarpotentials für zwölf ausgewählte Winkelkonfigurationen. Strukturen 11 und 12 ähneln den zwei Minimumskonfigurationen. Die *ab initio*-Werte sind als Markierungen dargestellt und die zugehörigen Werte der analytischen Potentialfunktion als durchgezogene Linien.

3.3 Zweiter Virialkoeffizient

3.3.1 Theorie

Für ein Gas bestehend aus starren Molekülen lässt sich der klassische zweite Virialkoeffizient schreiben als

$$B_{\text{cl}}(T) = -\frac{N_{\text{A}}}{2} \int_0^\infty \langle f_{12} \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} d\mathbf{R}, \quad (3.7)$$

mit

$$f_{12} = \exp \left[-\frac{V(\mathbf{R}, \Omega_1, \Omega_2)}{k_{\text{B}}T} \right] - 1. \quad (3.8)$$

Dabei ist \mathbf{R} der Abstandsvektor zwischen den Molekülschwerpunkten. Die Winkelorientierungen der Moleküle 1 und 2 werden durch Ω_1 beziehungsweise Ω_2 bezeichnet. Die spitzen Klammern stellen die Mittelwertbildung über diese Winkelkonfigurationen dar. Besonders bei niedrigen Temperaturen müssen Quanteneffekte berücksichtigt werden. Diesen wurde in Form des effektiven Paarpotentials nach Feynman und Hibbs [16] für V in Gl. (3.8) Rechnung getragen. Für den Fall zweier identischer linearer Moleküle ergibt sich für das effektive Paarpotential, siehe auch Referenz [41],

$$V_{\text{QFH}}(T) = V + \frac{\hbar^2}{12k_{\text{B}}T} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) + \frac{1}{2I} \sum_{i=1}^2 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial \psi_{a,i}^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial \psi_{b,i}^2} \right) \right]. \quad (3.9)$$

Darin ist m die Masse eines Monomers, I ist das Trägheitsmoment und x , y , und z sind die kartesischen Komponenten von \mathbf{R} . Die Winkel $\psi_{a,i}$ und $\psi_{b,i}$ entsprechen Drehungen um zwei beliebige orthogonale Hauptachsen a und b des Moleküls i .

3.3.2 Numerische Berechnung und Ergebnisse

Werte für den zweiten Virialkoeffizienten des N_2O wurden durch numerische Berechnung des Integrals in Gleichung (3.7) bestimmt. Dafür wurde das Mayer-*sampling*-Monte-Carlo-Verfahren verwendet, welches 2004 von Singh und Kofke [66] vorgeschlagen wurde. Das Verfahren basiert auf einer gewichteten Zwei-Teilchen-*importance-sampling*-Monte-Carlo-Simulation. Die *sampling*-Dichte π ist dabei gleich dem Absolutwert des Integranden \tilde{B} des Virialkoeffizienten B , d.h. $\pi = |\tilde{B}|$. Die Teilchenverrückungen werden mit einer Wahrscheinlichkeit $\min(1, \pi_{\text{new}}/\pi_{\text{old}})$ akzeptiert. Die

Beziehung

$$B(T) = B_{\text{hs}} \frac{\langle \tilde{B}(T)/\pi \rangle_{\pi}}{\langle \tilde{B}_{\text{hs}}/\pi \rangle_{\pi}} \quad (3.10)$$

liefert alsdann die Werte für den zweiten Virialkoeffizienten. Das Hartkugelsystem, Index hs, engl. *hard sphere*, dient als Referenzsystem. Dabei werden für jede Teilchenkonfiguration sowohl \tilde{B} als auch \tilde{B}_{hs} berechnet. Die spitzen Klammern bezeichnen die gewichteten Mittelwerte der Simulation. Gleichung 3.10 setzt das Verhältniss der Mittelwerte der Integranden, entsprechend Gleichung 3.7, in Relation mit dem Verhältnis der Werte der jeweiligen Integrale, was, unter genauer Kenntnis des Virialkoeffizienten für das Hartkugelsystem B_{hs} , unmittelbar den Wert des gesuchten Virialkoeffizienten B liefert. Im Intervall zwischen 150 K und 1500 K wurden bei 77 Temperaturen Werte für den zweiten Virialkoeffizienten des N_2O berechnet. Alle Temperaturen wurden dabei in einem einzigen Simulationslauf berücksichtigt [66, 67], indem der Integrand des Virialkoeffizienten in jedem Simulationsschritt für alle Temperaturen berechnet wurde, während die *sampling*-Dichte dem Integranden des Virialkoeffizienten bei einer festen *sampling*-Temperatur T_s entsprach. Für T_s wurde die niedrigste Temperatur des betrachteten Intervalls gewählt, da dies für gewöhnlich die besten Ergebnisse liefert. Es wird hier darauf hingewiesen, daß N_2O im betrachteten Temperaturintervall bei Temperaturen jenseits von ca. 800 K [68] einer thermischen Zersetzung unterliegt.

Die Endergebnisse wurden durch Mittelung von 16 unabhängigen Simulationsläufen erhalten, wobei jedem Simulationslauf 5×10^{10} versuchte Teilchenverrückungen mit einer *sampling*-Temperatur $T_s = 150$ K zugrundeliegen. Das 68%-Konfidenzintervall der Werte aus der Monte-Carlo-Integration ist kleiner als $0,008 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ über das gesamte Temperaturintervall, es reicht von $0,0077 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 150 K hin zu $0,0008 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei 1500 K. Die Funktion

$$\frac{B(T)}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}} = \sum_{k=-1}^8 a_k (T^*)^{-k} + a_{0.5} \sqrt{T^*} + \frac{a_{-0.5}}{\sqrt{T^*}} \quad (3.11)$$

wurde an die Werte für den zweiten Virialkoeffizienten angepasst. Darin ist die reduzierte Temperatur $T^* = T/(100 \text{ K})$. Die Koeffizienten in Gleichung (3.11) sind $a_{-1} = 0,2446$, $a_{-0.5} = -5,879$, $a_0 = 79,09$, $a_{0.5} = -37,41$, $a_1 = -318,1$, $a_2 = -564,5$, $a_4 = -1044$, $a_6 = -366,5$, $a_8 = -734,0$ und $a_3 = a_5 = a_7 = 0$. Gleichung (3.11) beschreibt die berechneten Werte innerhalb von $\pm 0.01 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ der numerischen Werte. Der einfache Vertrauensbereich für die Ergebnisse von $B(T)$ wurde konservativ doppelt so groß abgeschätzt, wie der von Hellmann [41] für CO_2 angegebene Bereich. Hellmann bestimmte seine Werte ebenfalls auf Basis eines *ab initio*-Paarpotentials, welches die

gleiche Qualität, wie das hier präsentierte Paarpotential für N_2O besitzt. N_2O und CO_2 sind isoelektronisch, was sich beispielsweise in ähnlichen Werten für die Virialkoeffizienten $B(T)$ ausdrückt und in Abbildung 3.4 dargestellt ist. Die berechneten *ab initio*-Werte für $B(T)$, die aus dem Polynom nach Gl. (3.11) resultierenden Werte, der Anteil der Quantenkorrektur in den *ab initio*-Werten sowie Werte für das 68% Vertrauensintervall sind im Anhang in Tabelle A.2 aufgeführt.

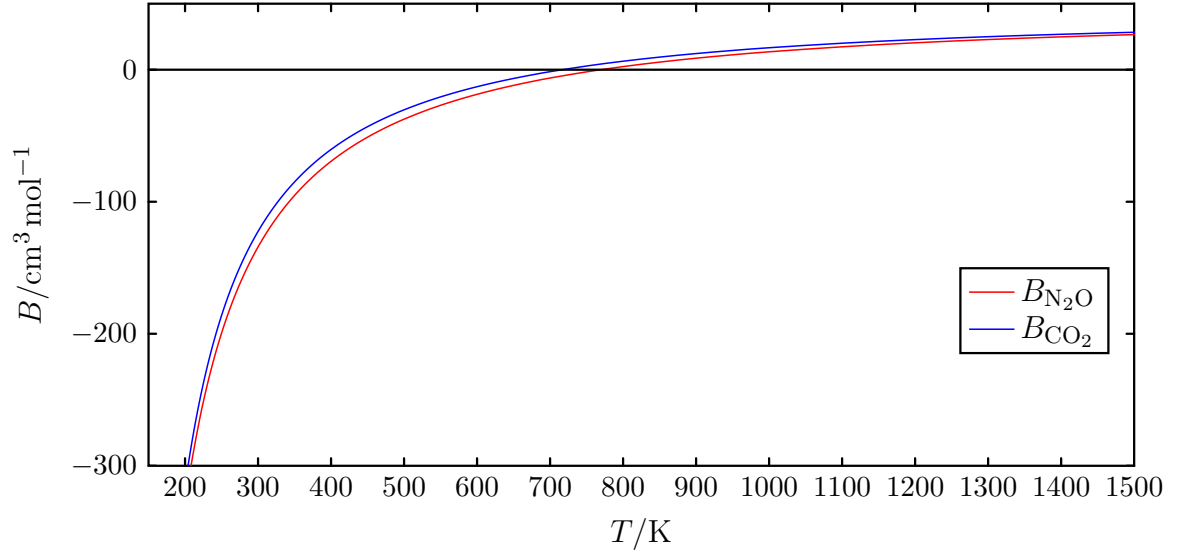


Abbildung 3.4: Werte des zweiten Virialkoeffizienten von N_2O und CO_2 nach Gl. (3.11), bzw. von Hellmann [41].

Abbildung 3.5 zeigt die Abweichungen experimenteller Daten [69–77] des zweiten Virialkoeffizienten von N_2O sowie der Korrelation von Dymond *et al.* [78] von den *ab initio*-Werten. Die Übereinstimmung ist mäßig, da die meisten Werte außerhalb des 68%-Konfidenzintervalles liegen. Gleichzeitig liegen die *ab initio*-Werte jedoch meistens innerhalb der Fehlerintervalle der Literaturwerte, sofern diese bekannt sind. Es ist offensichtlich, daß die Korrelation von Dymond *et al.* [78] bei niedrigen Temperaturen den Werten von Johnston und Weimer [77] folgt. Betrachtet man die Gesamtdatenlage, so kann angenommen werden, daß Johnston und Weimer [77] sehr wahrscheinlich systematisch falsch gemessen haben. Ungeachtet dessen liegen die *ab initio*-Werte innerhalb des von Dymond *et al.* [78] angegebenen 95%-Vertrauensbereiches.

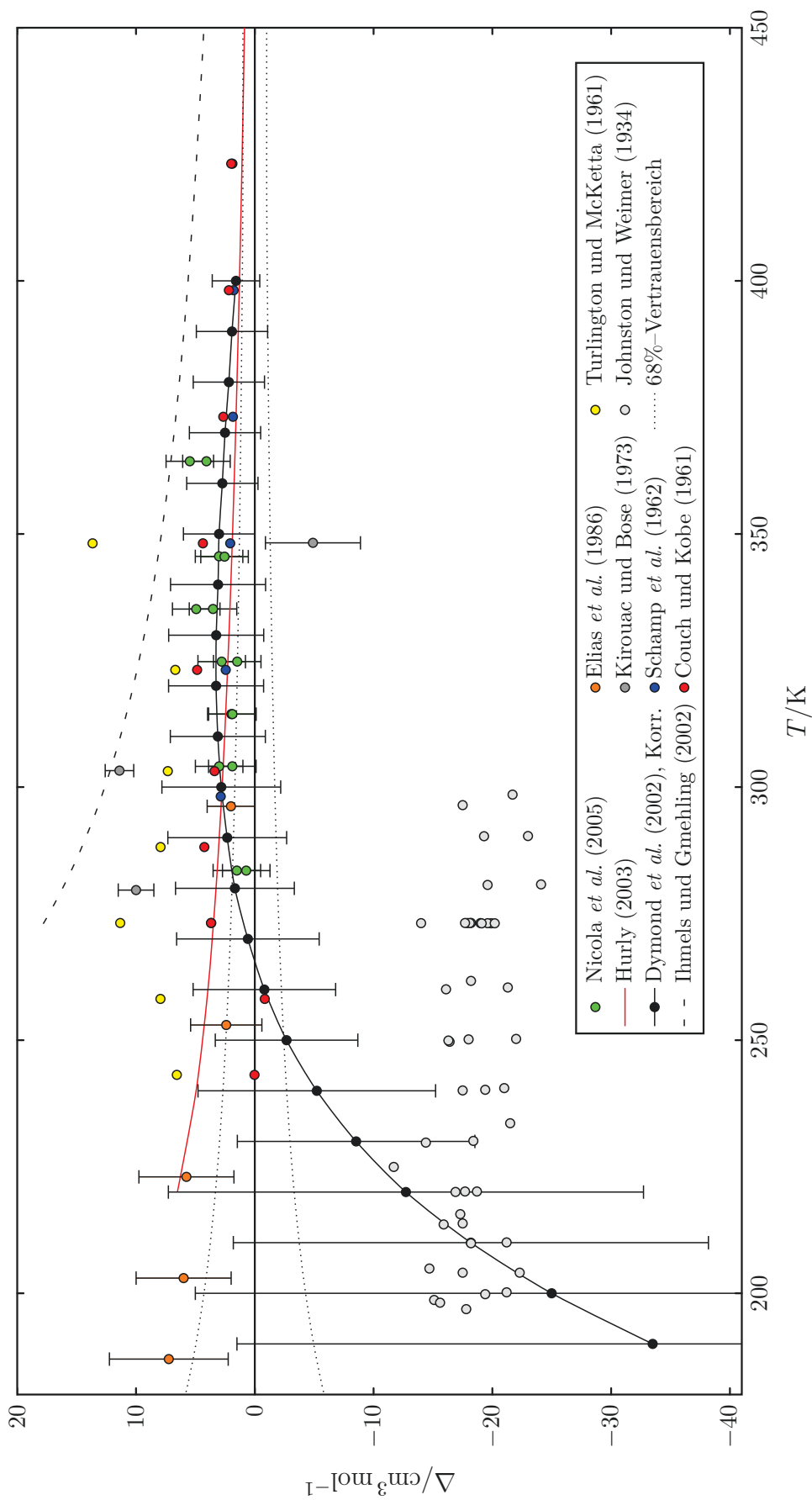


Abbildung 3.5: Absolute Abweichungen, $\Delta = B_{\text{exp}} - B_{\text{cal}}$, experimenteller Daten aus den Referenzen [69–77] und der Korrelation von Dymond *et al.* [78] für den zweiten Virialkoeffizienten des N_2O von Werten, die mit der *ab initio*-PES berechnet wurden als Funktion der Temperatur. Die Unsicherheiten der experimentellen Daten entsprechen den Angaben der jeweiligen Autoren.

3.4 Transporteigenschaften

3.4.1 Theorie

Die kinetische Theorie molekularer Gase [28] ist die geeignetste Methode, um Transporteigenschaften verdünnter Gase, bestehend aus starren Rotatoren (engl. *rigid rotor*, abgek. rr), zu bestimmen. Die Scherviskosität η eines reinen Gases ist durch

$$\eta(T) = \frac{k_B T}{\langle v \rangle} \frac{f_\eta^{(n)}}{\mathfrak{S}(2000)} \quad (3.12)$$

gegeben. Dabei ist $\langle v \rangle = 4(k_B T / \pi m)^{1/2}$ die mittlere Relativgeschwindigkeit, $\mathfrak{S}(2000)$ ist ein temperaturabhängiger generalisierter Streuquerschnitt und $f_\eta^{(n)}$ ist ein Korrekturfaktor n -ter Ordnung, der Terme höherer Basisfunktionen in der Störungsentwicklung der Lösung der Boltzmann-Gleichung repräsentiert [28]. Für N_2O wurde $f_\eta^{(n)}$ bis zur dritten Ordnung, $n = 3$, betrachtet [41].

Die Wärmeleitfähigkeit λ wurde bis zu einer Näherung zweiter Ordnung berechnet. Im Falle eines reinen Gases lässt sich λ im Rahmen der Näherung des starren Rotators als

$$\lambda_{\text{rr}}(T) = \frac{5k_B^2 T}{2m \langle v \rangle} \left[\frac{S_{11}^{(1)} - r S_{21}^{(1)}}{S^{(1)}} + \frac{r^2 S_{22}^{(1)} - r S_{12}^{(1)}}{S^{(1)}} \right] f_{\lambda_{\text{rr}}}^{(n)} \quad (3.13)$$

schreiben. Dabei ist

$$S^{(1)} = \begin{vmatrix} \mathfrak{S}(1010)_{\text{rr}} & \mathfrak{S}\begin{pmatrix} 1010 \\ 1001 \end{pmatrix}_{\text{rr}} \\ \mathfrak{S}\begin{pmatrix} 1001 \\ 1010 \end{pmatrix}_{\text{rr}} & \mathfrak{S}(1001)_{\text{rr}} \end{vmatrix}. \quad (3.14)$$

In der Schreibweise $S_{ij}^{(n)}$ ist S eine Determinante der Matrix, bzw. deren Unterdeterminante durch Streichung der i -ten Zeile und j -ten Spalte; n bezeichnet die Ordnung der Näherung. Weiterhin ist

$$r = \left(\frac{2}{5} \frac{C_{\text{rot}}}{k_B} \right)^{1/2}, \quad (3.15)$$

wobei der klassische Rotationsanteil der isochoren Wärmekapazität im Idealgaslimit für ein lineares Molekül $C_{\text{rot}} = k_B$ ist.

Zur Wärmeleitfähigkeit realer Gase trägt auch der Transport von Schwingungsenergie durch die Moleküle bei, welcher in der Näherung des starren Rotators jedoch nicht berücksichtigt wird. Nimmt man jedoch an, daß sich die Schwingungszustände

zweier Moleküle während eines Stoßes nicht ändern, und auch, daß der Einfluß der Schwingungsbewegungen einen vernachlässigbar kleinen Einfluss auf den Verlauf der Trajektorien hat, so ist der den Schwingungen zuzuschreibende Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit eine einfache additive Korrektur [79–81],

$$\lambda = \lambda_{\text{rr}} + \frac{C_{\text{vib}}}{m} \mathcal{D}_{\text{self,rr}}. \quad (3.16)$$

Dabei ist $\mathcal{D}_{\text{self,rr}}$ das Produkt der Massendichte mit dem Selbstdiffusionskoeffizienten im Rahmen der Näherung des starren Rotators,

$$\mathcal{D}_{\text{self,rr}} = \rho D_{\text{self,rr}} = \frac{k_{\text{B}} T}{\langle v \rangle} \frac{f_{\mathcal{D}_{\text{self,rr}}}^{(n)}}{\sigma'(1000)_{\text{rr}}}. \quad (3.17)$$

Hierbei bezeichnet $\sigma'(1000)_{\text{rr}}$ einen temperaturabhängigen generalisierten Streuquerschnitt, siehe Referenz [81] für Details. In Referenz [81] sind auch die Ausdrücke für die Korrekturfaktoren zweiter Ordnung $f_{\lambda_{\text{rr}}}^{(2)}$ und $f_{\mathcal{D}_{\text{self,rr}}}^{(2)}$ gegeben. Die Werte für C_{vib} wurden mit der allgemein aus der statistischen Thermodynamik bekannten Beziehung berechnet die sich aus der kanonischen Zustandssumme ableitet,

$$C_{\text{vib}} = k_{\text{B}} \sum_{i=1}^{3N-5} \left(\frac{\Theta_i}{T} \right)^2 \frac{\exp(\Theta_i/T)}{[\exp(\Theta_i/T) - 1]^2}. \quad (3.18)$$

Dabei wurden die Schwingungstemperaturen $\Theta_1 = 1839,7$ K, $\Theta_2 = \Theta_3 = 850,8$ K, und $\Theta_4 = 3149,24$ K verwendet, welche Hurly [70] aus seinen genauen Schallgeschwindigkeitsmessungen ableitete. N ist die Anzahl der Atome im N_2O -Molekül.

3.4.2 Numerische Berechnung der generalisierten Streuquerschnitte und Ergebnisse für die Viskosität und die Wärmeleitfähigkeit

Die generalisierten Streuquerschnitte, die für die Berechnung der Transporteigenschaften benötigt werden, wurden mittels der Methode der klassischen Trajektorien bestimmt. Dafür wurde eine modifizierte Variante des TRAJECT-Programmcodes verwendet² [33]. Damit wurden klassische Trajektorien, die den Stoß zweier starrer N_2O -Moleküle beschreiben simuliert. Dies geschah durch Integration der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen zwischen Zuständen vor und nach einem Stoß mit Anfangs- und Endabständen zwischen zwei Molekülen von 500 Å. Derart große Abstände vermeiden

²Robert Hellmann, Coautor der Originalveröffentlichung [3] führte die Rechnungen für die Transportdaten durch. Der Verfasser lieferte die nötigen ProgrammROUTINEN zur Einbindung in den TRAJECT-Code und nahm die Auswertung der Ergebnisse vor.

praktisch jegliche *cutoff*-Effekte. Durch die Verwendung von *action angle*-Variablen erhöht sich der Rechenaufwand auch bei großen Separationen nur unmerklich.

Die gesamtenergieabhängigen generalisierten Streuquerschnitte entsprechen neun-dimensionalen Integralen über die Anfangszustände. Werte für die generalisierten Streuquerschnitte wurden für 29 verschiedene Gesamtenergiwerte, $E = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}}$, im Intervall von 60 K bis 30 000 K berechnet. Die Integration wurde durch ein einfaches Monte-Carlo-Verfahren in Verbindung mit einem Quasi-Zufallszahlengenerator zur Generierung der Anfangszustandsgrößen durchgeführt. Für jeden Gesamtenergiewert wurden bis zu 4×10^6 Trajektorien bestimmt. Die Anzahl der Trajektorien musste für Energien unterhalb von 300 K reduziert werden, da der Rechenaufwand für Trajektorien hin zu kleineren Energien steigt. Basierend auf den 29 Gesamtenergiwerten wurde mittels Chebyshev-Integration (*Chebyshev quadrature*) die finale Integration über die Gesamtenergie vorgenommen, um die temperaturabhängigen generalisierten Streuquerschnitte im Schwerpunktssystem zu berechnen [32]. Abschließend wurden die Streuquerschnitte aus dem Schwerpunktssystem in das Laborsystem transformiert [32, 81].

Das aus den Monte-Carlo-Simulationen resultierende 68 %-Vertrauensintervall (Standardunsicherheit) der berechneten Transportgrößen beträgt etwa 0,1% für die Scherviskosität und die Selbstdiffusion sowie 0,2% für die Wärmeleitfähigkeit. Die berechneten Werte für alle drei Größen im Temperaturintervall von 150 K bis 1500 K sind im Anhang A.3 und dem Zusatzmaterial [62] zur Originalveröffentlichung [3] aufgeführt.

In seiner Arbeit zu CO₂ empfahl Hellmann [41] seine Werte für die Viskosität mit einem Faktor von 1,0055, und die der Wärmeleitfähigkeit mit einem Faktor von 1,011 zu skalieren. Hellmann begründete dies mit einem Vergleich mit den besten verfügbaren experimentellen Daten. Die angenommenen systematischen Abweichungen in den berechneten Werten der Transportgrößen liegen wahrscheinlich primär in der Näherung des starren Rotators begründet. Aufgrund der Ähnlichkeiten [82] in der molekularen Struktur, siehe Abb. 3.6, und in den Eigenschaften des N₂O und des CO₂ sowie der Tatsache, daß die Entwicklung der Potentialhyperfläche und die Berechnung der Werte der Transportgrößen für N₂O der gleichen Methodik wie auch Hellmann folgt, werden für N₂O dieselben Skalierungsfaktoren empfohlen.

Die Abschätzung der Standardunsicherheit der *skalierten* Viskositätswerte beträgt 0,3% zwischen 300 K und 700 K und steigt auf 1% hin zu sowohl 150 K als auch 1500 K an. Für die skalierten Wärmeleitfähigkeitswerte wurde die Standardunsicherheit mit

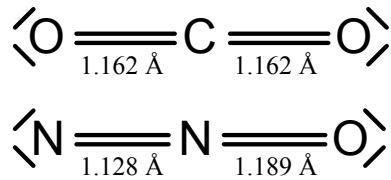


Abbildung 3.6: Strukturformeln des N₂O und CO₂. Es handelt sich um isoelektronische Moleküle, d.h. sie besitzen die gleiche Anzahl an Elektronen, die gleiche Valenzelektronenkonfiguration sowie die gleiche Atomanzahl. Beide Stoffe sind dreiatomige lineare Moleküle mit der gleichen Molekülmasse. Verschiebt man gedanklich im CO₂-Molekül ein Proton, ein Neutron und ein Valenzelektron aus einem der O-Atome in das C-Atom, so erhält man N₂O.

1% zwischen 300 K und 700 K, und auf 2% ansteigend hin zu 150 K bzw. 1500 K abgeschätzt. Diese Unsicherheitsschätzungen entsprechen nahezu denen von Hellmann [41] für CO₂. Für die Selbstdiffusionswerte des N₂O wird keine Skalierung empfohlen und die relative Standardunsicherheit mit 2% im gesamten Temperaturbereich abgeschätzt.

Abbildung 3.7 vergleicht experimentelle Daten [83–95] und eine Korrelation [96] für die Scherviskosität mit den berechneten Werten. Im Temperaturtrend ist dabei eine sehr gute Übereinstimmung gegeben, insbesondere mit den Daten von Hurly [83] und denen von Johnston und McClosky [91]. Auch die Werte bei höheren Temperaturen untermauern im allgemeinen die Temperaturfunktion der berechneten Viskositätswerte. Die Daten von Hurly und von Johnston und McClosky stimmen auch absolut auf $\pm 0.5\%$ mit den empfohlenen skalierten Werten überein. Demgegenüber stehen Kestins und Wakehams Daten [88], welche die Korrelation von Millat *et al.* [96] sehr stark beeinflusst haben. Diese Viskositätswerte sind wahrscheinlich zu groß und weichen rund $+1.5\%$ von den empfohlenen Werten ab. Es ist daneben überaus interessant anzumerken, daß von Obermayer [95] bereits um 1876 sehr genaue Messungen der Viskosität des N₂O und anderer Gase gelangen.

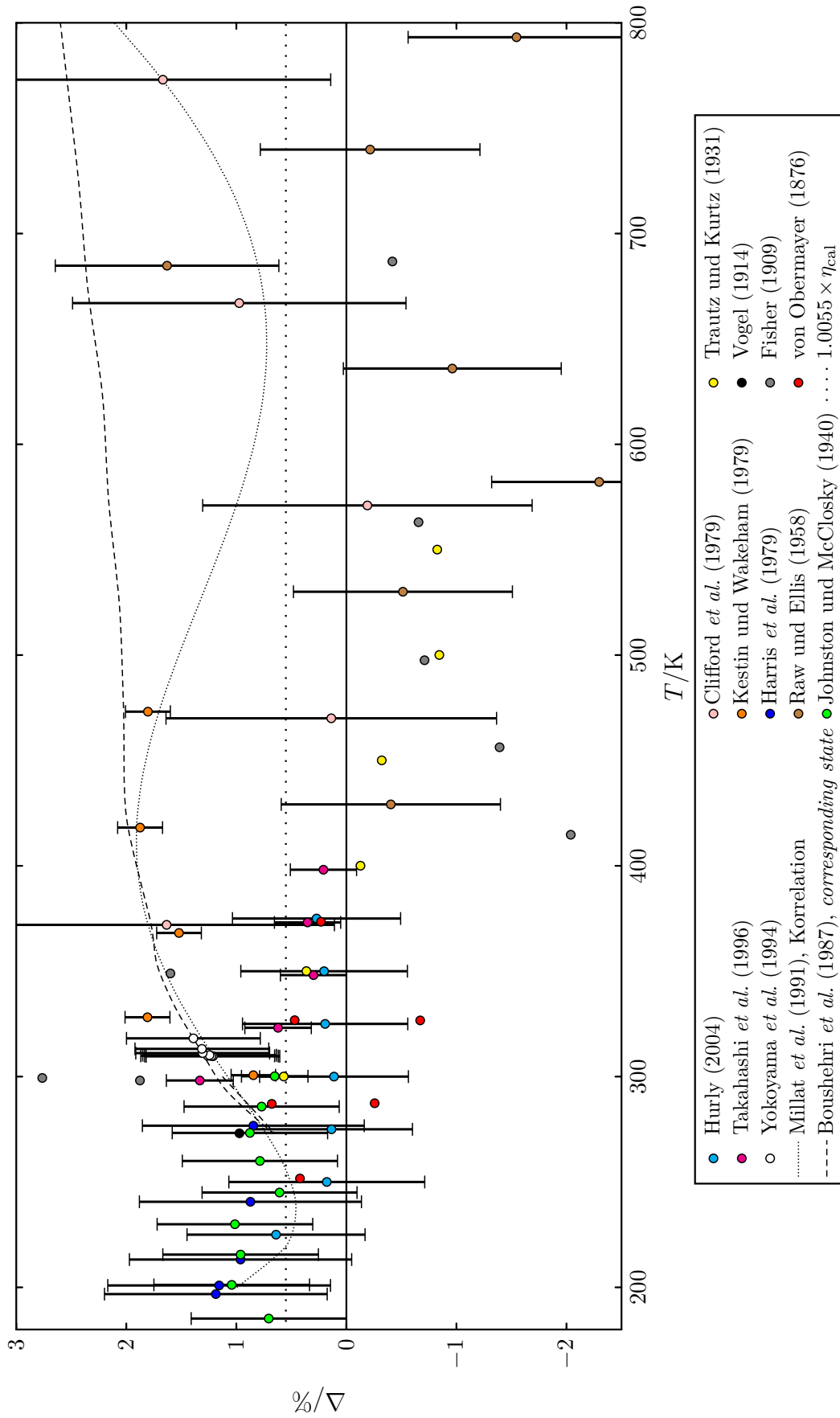


Abbildung 3.7: Relative Abweichungen, $\Delta = (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cal}}) / \eta_{\text{cal}}$, experimenteller Daten [83–95] und der Korrelation von Millat *et al.* [96] für die Scherviskosität des N_2O von Werten die mit der *ab initio*-PES berechnet wurden. Die Unsicherheiten der experimentellen Daten entsprechen den Angaben der jeweiligen Autoren.

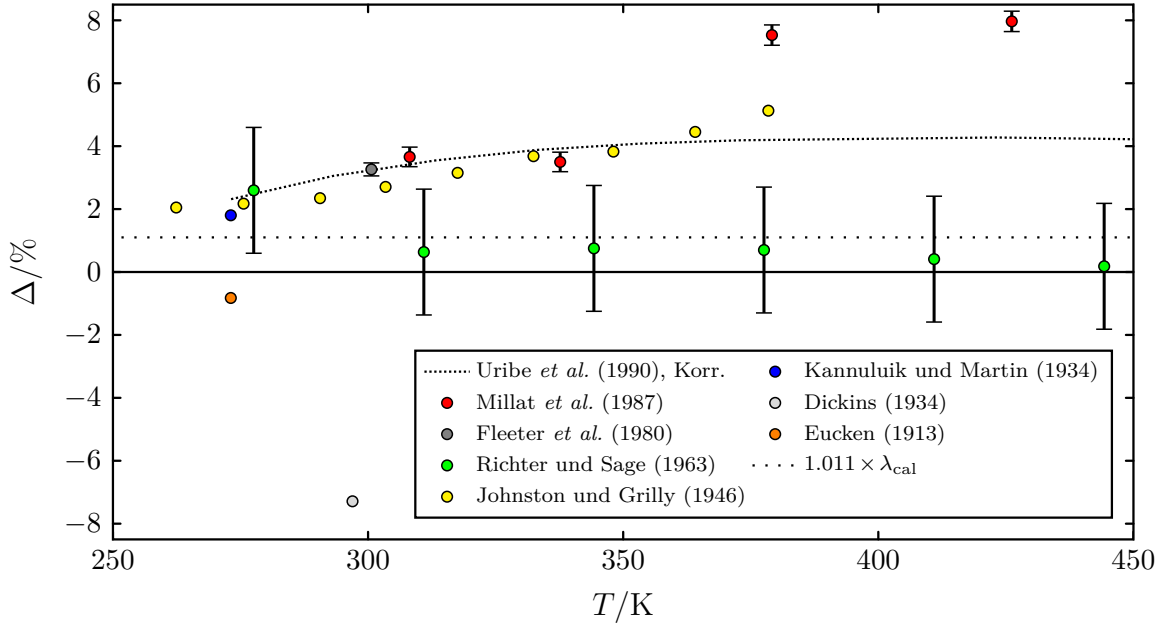


Abbildung 3.8: Relative Abweichungen, $\Delta = (\lambda_{\text{exp}} - \lambda_{\text{cal}})/\lambda_{\text{cal}}$, experimenteller Daten [97–103] und der Korrelation von Uribe *et al.* [104] für die Wärmeleitfähigkeit des im verdünnten N_2O -Gases von Werten welche unter Verwendung der *ab initio*-PES bestimmt wurden. Die Unsicherheiten der experimentellen Daten entsprechen den Angaben der jeweiligen Autoren.

Abbildung 3.8 vergleicht experimentelle Daten aus der Literatur [97–103] sowie die Korrelation von Uribe *et al.* [104] mit den theoretisch berechneten Wärmeleitfähigkeitswerten. Eine gute Übereinstimmung besteht mit dem Datenpunkt von Kannuluik und Martin [101], dem Wert von Eucken [103] sowie mit den meisten Daten von Richter und Sage [99]. Die Temperaturabhängigkeit der Daten von Millat *et al.* [97] und von Johnston und Grilly [100] weicht deutlich von der der theoretisch berechneten Werte ab. Ausgehend von früheren Erfahrungen der Arbeitsgruppe mit der vorgestellten Methodik, kann mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß die Temperaturabhängigkeit der theoretischen Werte näher an der wahren Temperaturfunktion liegt. Dies wird auch durch den Temperaturverlauf der Daten von Richter und Sage [99] untermauert.

Für die Selbstdiffusionskoeffizienten existieren anscheinend keine experimentellen Vergleichswerte für N_2O in der Literatur.

Abbildung 3.9 zeigt das Verhältnis der Scherviskositätswerte $\eta_{\text{N}_2\text{O}}/\eta_{\text{CO}_2}$ von N_2O und CO_2 und das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeitswerte $\lambda_{\text{N}_2\text{O}}/\lambda_{\text{CO}_2}$ derselbigen. Die

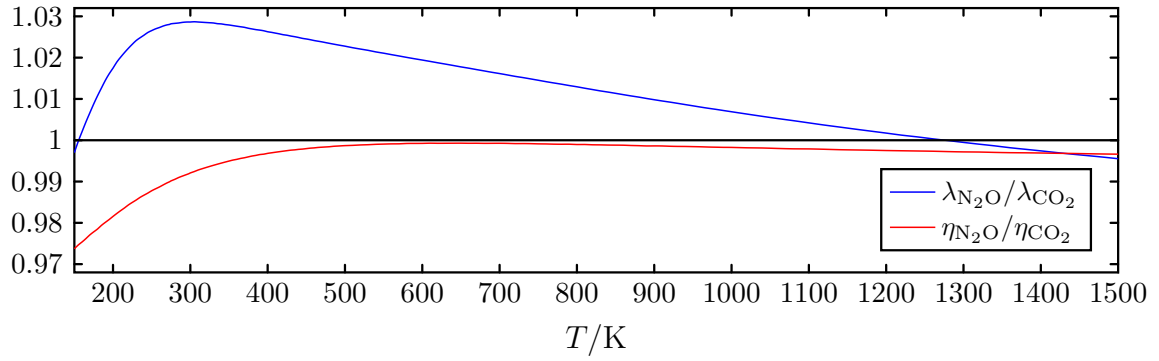


Abbildung 3.9: Verhältnisse der berechneten Werte für Scherviskosität und Wärmeleitfähigkeit von N_2O aus der eigenen Arbeit [3] mit denen von CO_2 aus der Arbeit von Hellmann [41].

Werte für CO_2 wurden Hellmanns Arbeit [41] entnommen. Wie aufgrund der Ähnlichkeit der Moleküle zu erwarten ist [82], liegen die Verhältnisse für die Werte beider Transporteigenschaften über den gesamten betrachteten Temperaturbereich nahezu bei eins.

3.5 Zusammenfassung

In der vorgestellten Arbeit zu Distickstoffmonoxid [3] wurde die erste zwischenmolekulare Potentialhyperfläche zweier starrer N_2O -Moleküle entwickelt die in analytischer Form verfügbar ist. Für 2018 systematisch ausgesuchte N_2O - N_2O -Konfigurationen wurden die Wechselwirkungen auf dem CCSD(T)-Level unter Verwendung der aug-cc-pVTZ- und aug-cc-pVQZ-Basissätze bestimmt und zum vollständigen Basissatzlimit extrapoliert. Die Basissätze wurden in allen Fällen um einen kleinen Satz von Bindungsfunktionen im Schwerpunkt eines Dimers ergänzt.

Eine analytische Sieben-Zentren-*site-site*-Potentialfunktion mit isotropen *site-site*-Wechselwirkungen wurde an die berechneten Wechselwirkungsenergien sowie an *ab initio*-Werte für das Dipolmoment und Quadrupolmoment aus *frozen-core*-CCSD(T)/aug-cc-pV6Z-Rechnungen sowie an einen genauen Wert für den C_6 -Dispersionskoeffizienten aus DOSD-Messungen angepasst.

Die Potentialfunktion wurde verwendet, um den zweiten Virialkoeffizienten und Transporteigenschaften des verdünnten Gases für Temperaturen von 150 K bis 1500 K zu berechnen. Die Werte für den zweiten Virialkoeffizienten zeigen nur mäßige Übereinstimmung mit den verfügbaren experimentellen Daten, da die meisten dieser Daten au-

ßerhalb des 68 %-Konfidenzintervalls liegen. Andererseits werden die berechneten Werte für die Scherviskosität durch die zahlreichen experimentellen Daten untermauert. Die berechneten Viskositätswerte sollten für eine kritische Neubewertung der Korrelation von Millat *et al.* [96] genutzt werden. Die für die Wärmeleitfähigkeit berechneten Werte sind nur mit einem Teil der experimentellen Daten in guter Übereinstimmung, was es gestattet zwischen widersprüchlichen Ergebnissen unterschiedlicher Forschergruppen zu unterscheiden. Basierend auf einer kürzlich erschienenen Arbeit zu CO₂ [41], einem zu N₂O isoelektronischen Molekül mit sehr ähnlichen thermophysikalischen Eigenschaften, wird eine Skalierung der berechneten Werte für Scherviskosität und Wärmeleitfähigkeit mit einem Faktor von 1,0055 bzw. 1,011 empfohlen, um Referenzwertqualität zu erhalten.

Die berechneten Wechselwirkungsenergien für alle 2018 N₂O-Dimerkonfigurationen, die Parameter und eine Fortran 90-Routine der analytischen Potentialfunktion sowie alle Werte der berechneten thermophysikalischen Eigenschaften des verdünnten N₂O-Gases sind im elektronischen Zusatzmaterial [62] der Originalveröffentlichung [3] enthalten, die meisten Daten, mit Ausnahme der zahlreichen Wechselwirkungsenergien, auch im Anhang A dieser Dissertationsschrift.

Die Arbeiten zu N₂O wurden finanziell durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft Rahmen der Projekte BI 1389/3-1 und BI 1389/3-2 gefördert.

4 Paarpotential und thermophysikalische Eigenschaften des Ethylenoxids

Die wesentlichen Inhalte dieses Kapitels zu den Untersuchungen an Ethylenoxid wurden 2014 unter dem Titel “*Intermolecular potential energy surface and thermophysical properties of ethylene oxide*” in *The Journal of Chemical Physics* veröffentlicht [2] und sind in Sinn und Wort daran angelehnt. Der Verfasser dieser Dissertation ist der Erstautor der genannten Veröffentlichung und hat den größten Teil der Arbeiten dazu geleistet. Dr. Robert Hellmann, Coautor der Originalveröffentlichung, führte mit dem TRAJECT-Programmcode die Berechnung der Transporteigenschaften für Ethylenoxid durch. Der Verfasser schuf die dafür nötigen Programmroutinen zur Implementierung in den Programmcode und wertete die Ergebnisse der Berechnungen aus.

4.1 Einleitung

Ethylenoxid (EtO) ist eine der am meisten produzierten organischen Chemikalien weltweit. Bei steigender Tendenz wurden alleine im Jahre 2009 20 Millionen Tonnen produziert [105]. Es dient als Vorstufe für viele wichtige chemische und pharmazeutische Substanzen. Um so überraschender ist es, daß bisher nur wenige Stoffdaten für diesen wichtigen Stoff verfügbar sind und die Datenlage daher dringend einer Verbesserung bedarf. Die Tatsache, daß Ethylenoxid 2008 im Focus des *Fourth Industrial Fluid Properties Simulation Challenge* [106] stand, unterstreicht den Bedarf für genaue thermophysikalische Daten dieser Substanz. Ziel des *challenge’s* war es eine Breite an thermophysikalischen Eigenschaften für die Flüssig- und Gasphase bei 375 K zu simulieren. Im Rahmen des Wettbewerbes wurden mehrere Arbeiten [107–113] zur Computersimulation von Eigenschaften des Ethylenoxids veröffentlicht.

In dieser Arbeit wurde eine neue *ab initio*-Potentialhyperfläche für zwei Ethylenoxidmoleküle entwickelt. Dabei kam der *counterpoise*-korrigierte Supermolekülansatz zum Einsatz, um Wechselwirkungsenergien auf MP2- und CCSD(T)-Niveau für 10178 Dimerkonfigurationen zu berechnen. Dafür wurden *double-zeta* und *triple-zeta* Basis-

sätze verwendet, die um Bindungsfunktionen zwischen den Monomeren ergänzt wurden. Die Wechselwirkungsenergien wurden mit einem flexiblen Extrapolationsschema zum vollständigen Basissatzlimit extrapoliert, um eine Feinabstimmung der Potentialhyperfläche an Werte für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten aus genauen Schallgeschwindigkeitsmessungen vorzunehmen. An die extrapolierten Wechselwirkungsenergien wurde eine analytische *site-site*-Potentialfunktion mit 19 Wechselwirkungszentren und isotropen *site-site*-Wechselwirkungen angepasst. Die Parameter der Funktion sowie die Positionen der *sites* wurden während der Anpassung vollständig optimiert.

Die neue Potentialfunktion wurde durch die Berechnung einiger thermophysikalischer Eigenschaften des Ethylenoxidgases validiert. Die zweiten Virialkoeffizienten sowie die zweiten *akustischen* Virialkoeffizienten wurden auf statistisch-mechanischer Grundlage berechnet. Quanteneffekten wurde mit einem effektiven Paarpotential nach Feynman und Hibbs [16] Rechnung getragen. Die Scherviskosität und Wärmeleitfähigkeit für das verdünnte Ethylenoxidgas wurden mit der Methode der klassischen Trajektorien in Verbindung mit der kinetischen Gastheorie für starre Moleküle [28, 32–34] bestimmt. Aus den durchgeführten Arbeiten resultieren genaue Werte für diese Eigenschaften des Ethylenoxids über einen großen Temperaturbereich. Die theoretisch ermittelten Werte ergänzen die nur spärlich vorhandenen experimentellen Daten und bilden verlässliche Referenzdaten für die Zukunft.

Die Entwicklung der analytischen Paarpotentialfunktion für Ethylenoxid ist detailliert im Abschnitt 4.2 beschrieben. Die Ergebnisse für den zweiten Virialkoeffizienten und den zweiten akustischen Virialkoeffizienten sowie die Feinabstimmung der Potentialhyperfläche an genaue Schallgeschwindigkeitsdaten werden in Abschnitt 4.3 erläutert. Die Berechnungsdetails und Ergebnisse zu den Transportgrößen finden sich in Abschnitt 4.4. Die Untersuchungen zu Ethylenoxid werden in Abschnitt 4.5 zusammengefasst.

4.2 Analytische Potentialfunktion für das Ethylenoxiddimer

4.2.1 Monomergeometrie

Das Wechselwirkungspotential des Ethylenoxiddimers ist eine 36-dimensionale Hyperfläche bei Berücksichtigung aller intramolekularen Freiheitsgrade. Solch eine hohe Dimensionalität würde eine praktisch nicht durchführbare Anzahl von *ab initio*-

Berechnungen erfordern, um die gesamte Potentialhyperfläche ausreichend abzuta-
sten. Wenn stattdessen die Monomere als starre Rotatoren angenommen werden, so
ist die resultierende Hyperfläche lediglich sechsdimensional. Nutzt man dabei die null-
punktsschwingungsgemittelte Geometrie, so lassen sich hochgenaue Potentialhyperflä-
chen konstruieren, siehe z.B. Referenzen [3, 55–57, 114].

Die nullpunktsschwingungsgemittelte Geometrie des Ethylenoxidmonomers wurde
in mehreren Schritten *ab initio* mit der CCSD(T)-Methode bestimmt. Zunächst wur-
de die Geometrie auf dem *all electron*-CCSD(T)/cc-pwCV5Z [59] bestimmt, um eine
möglichst gute Gleichgewichtsgeometrie, $\mathbf{r}_e^{\text{cc-pwCV5Z}}$, zu erhalten. Anschließend wur-
de die Differenz zwischen nullpunktsschwingungsgemittelter Geometrie und Gleich-
gewichtsgeometrie ermittelt. Dazu wurde die Gleichgewichtsgeometrie auf *frozen-core*
CCSD(T)/cc-pVTZ-Niveau bestimmt und weiterhin eine *cubic force field*-Berechnung
auf demselben Niveau durchgeführt. Die Differenzen der kartesischen Koordinaten zwi-
schen der nullpunktsschwingungsgemittelten Geometrie, $\mathbf{r}_0^{\text{cc-pVTZ}}$, und der Gleichge-
wichtsgeometrie, $\mathbf{r}_0^{\text{cc-pVTZ}}$, auf cc-pVTZ-Niveau wurden zu den entsprechenden Werten
der cc-pwCV5Z-Gleichgewichtsgeometrie addiert. Dadurch ergibt sich eine gute Ap-
proximation der nullpunktsschwingungsgemittelten Geometrie auf dem *all electron*-
CCSD(T)/cc-pwCV5Z-Niveau,

$$\mathbf{r}_0^{\text{cc-pwCV5Z}} \approx \mathbf{r}_e^{\text{cc-pwCV5Z}} + (\mathbf{r}_0^{\text{cc-pVTZ}} - \mathbf{r}_e^{\text{cc-pVTZ}}). \quad (4.1)$$

Diese Geometrie deckt sich gut mit spektroskopisch ermittelten Werten von Hirose
[115] und Cunningham *et al.* [116] und wurde für alle weiteren Rechnungen verwendet.
Die Bindungslängen und Bindungswinkel der Geometrie sind in Tabelle 4.1 aufgeführt,
die kartesischen Koordinaten im Anhang B.1.

4.2.2 *Ab initio*-Berechnung der Wechselwirkungsenergien

Jede Konfiguration zweier Ethylenoxidmonomere kann durch den Schwerpunktsab-
stand R sowie fünf der allgemein sechs Euler-Winkel (drei pro Molekül) eindeutig be-
schrieben werden. Die kartesischen Koordinaten der Atome einer Dimerkonfiguration,
beispielsweise zur Eingabe für die quantenchemischen Rechnungen, werden erhalten,
indem zunächst beide Monomere im Ursprung des kartesischen Koordinatensystems
positioniert werden. Dabei sind die Koordinaten der Atome dieselben wie im Mo-
lekülbezugssystem, vergleiche Anhang B.1. Dann werden die Moleküle entsprechend
der Eulerwinkel unter Verwendung der y -Konvention rotiert. Das Molekül 2 wird ab-
schließend um den Schwerpunktsabstandsvektor R entlang der z -Achse versetzt. Die

Tabelle 4.1: Bindungslängen (R) und Bindungswinkel (ω) der nullpunktschwingungsgemittelten Geometrie \mathbf{r}_0 des Ethylenoxidmonomers, angegeben in Ångström bzw. in Grad. Aufgeführt sind die *ab initio*-Werte der eigenen Arbeit [2] und solche aus der Literatur von Hirose [115] und von Cunningham *et al.* [116].

	<i>ab initio</i>	Hirose	Cunningham <i>et al.</i>
R_{CO}	1,4343	$1,434 \pm 0,002$	1,436
R_{CC}	1,4697	$1,470 \pm 0,003$	1,472
R_{CH}	1,0893	$1,085 \pm 0,004$	1,082
ω_{COC}	61,637		61,40
ω_{CCO}	59,182		
ω_{HCO}	114,971		
ω_{HCH}	116,074	$116,28 \pm 0,69$	116,683
$\omega_{\text{CC}(\text{CH}_2)}^{[a]}$	157,930	159,40	

^[a]Winkel zwischen der C-C-Bindung und einer CH₂-Ebene

benötigten Eulerwinkel sind θ_1 , θ_2 , ψ_1 , ψ_2 und ϕ_2 . Der sechste Eulerwinkel ϕ_1 kann null gesetzt werden, da die Potentialfunktion nur von der Differenz der Winkel ϕ_2 und ϕ_1 abhängt, die hier einfach mit ϕ bezeichnet wird. Die allgemeine Rotationsmatrix für das Molekül i entsprechend der y -Konvention lautet $M_{zy'z''}(\phi_i, \theta_i, \psi_i) =$

$$\begin{pmatrix} -\sin(\phi_i)\sin(\psi_i) + \cos(\phi_i)\cos(\theta_i)\cos(\psi_i) & -\sin(\phi_i)\cos(\psi_i) - \cos(\phi_i)\cos(\theta_i)\sin(\psi_i) & \cos(\phi_i)\sin(\theta_i) \\ \cos(\phi_i)\sin(\psi_i) + \sin(\phi_i)\cos(\theta_i)\cos(\psi_i) & \cos(\phi_i)\cos(\psi_i) - \sin(\phi_i)\cos(\theta_i)\sin(\psi_i) & \sin(\phi_i)\sin(\theta_i) \\ -\sin(\theta_i)\cos(\psi_i) & \sin(\theta_i)\sin(\psi_i) & \cos(\theta_i) \end{pmatrix}. \quad (4.2)$$

Das bedeutet anschaulich, daß das Molekül i zunächst um den Winkel ψ_i um die z -Achse des Koordinatensystems gedreht wird. Dann erfolgt eine Drehung um den Winkel θ_i um die nach der ersten Drehung resultierende y -Achse y' . Abschließend wird um die aus den vorhergegangenen zwei Drehungen resultierende z -Achse z'' eine Drehung um den Winkel ϕ_i ausgeführt.

Um eine möglichst genaue analytische Potentialhyperfläche zu entwickeln, bedarf es einer hohen Anzahl von Stützstellen an welche die Potentialfunktion angepasst werden kann. Dazu wurde die Potentialhyperfläche des Ethylenoxiddimers möglichst genau abgetastet, indem zwei systematisch ineinandergreifende Sätze von Winkelkonfigurationen erzeugt wurden. Dabei wurden alle fünf Winkel zwischen 0° und 180° in Schritten von 45° , beginnend bei 0° beziehungsweise $22,5^\circ$, variiert. Daraus resultierten insgesamt 949 unabhängige Winkelkonfigurationen, 405 für Satz 1 und 544 für

Satz 2. Winkelwerte größer als 180° werden aus Symmetriegründen nicht benötigt. Für beide Winkelsätze wurden elf Schwerpunktsabstände für jede Winkelkonfiguration betrachtet: Abstände zwischen $2,5 \text{ \AA}$ und $12,0 \text{ \AA}$ für den ersten Winkelsatz und Abstände zwischen $2,75 \text{ \AA}$ und $15,0 \text{ \AA}$ für den zweiten Winkelsatz. Von den insgesamt 10439 (949×11) resultierenden EtO–EtO-Konfigurationen wurden 267 verworfen, da entweder zwei Atome in einer Konfiguration einander zu nahe standen, oder da die quantenchemischen Rechnungen aufgrund linearer Abhängigkeiten in den verwendeten Basissätzen und resultierender Nichtkonvergenz fehlschlügen. Basierend auf den 10172 verwendbaren Konfigurationen wurde eine Anpassung der Potentialfunktion durchgeführt und die sechs lokalen Minima, einschließlich des globalen Minimums, dieser vorläufigen Potentialfunktion identifiziert. Die Wechselwirkungsenergien für die sechs Minimumsstrukturen wurden ebenfalls quantenchemisch berechnet, womit insgesamt 10178 Punkte auf der Potentialhyperfläche für die Anpassung einer Potentialfunktion zur Verfügung standen. Es sei erwähnt, daß bei der vorläufigen analytischen Potentialfunktion eine gute Voraussagekraft bezüglich der Potentialwerte der lokalen Minima beim Vergleich mit den im Nachhinein quantenchemisch berechneten Potentialwerten beobachtet wurde.

Für alle 10178 Dimerkonfigurationen wurden die Wechselwirkungsenergien $V(R, \theta_1, \theta_2, \psi_1, \psi_2, \phi)$ mit dem Supermolekülansatz mit vollständiger *counterpoise*-Korrektur [6] auf dem *frozen-core*-MP2-Level unter Verwendung des aug-cc-pVXZ-Basissatzes [10] sowohl für $X=2$ als auch für $X=3$ berechnet. Beide Basissätze wurden durch einen $3s3p2d1f$ -Satz von Bindungsfunktionen ergänzt, welche im Massenschwerpunkt des Dimers, d.h. bei $0,5 \times R$, positioniert wurden. Die Exponenten der Bindungsfunktionen sind die gleichen wie auch bei N_2O , siehe Abschnitt 3.2.2. Der MP2-Korrelationsanteil der Wechselwirkungsenergien, V_{MP2corr} , der für beide Basisatzniveaus berechnet wurde, ist mit dem Extrapolationsschema nach Halkier *et al.* [61] zum vollständigen Basissatzlimit extrapoliert worden,

$$V_{\text{MP2corr}}(X) = V_{\text{MP2corr}}^{\text{CBS}} + \alpha X^{-\beta}, \quad (4.3)$$

mit $\beta = 3$. Die HF-Energien wurden nicht extrapoliert, da sie sehr schnell hin zu größeren Basissätzen konvergieren, wie man an den Ergebnissen der HF-Wechselwirkungsenergien [2, 117] der beiden hier verwendeten Basissätze klar erkennen kann. Daher wurden für die Werte der HF-Wechselwirkungsenergien im Basissatzlimit in guter Näherung die Werte der aug-cc-pVTZ-Rechnungen angenommen. Um das Genauig-

keitsniveau der Wechselwirkungsenergien zu erhöhen, wurden für alle 10178 Konfigurationen Korrekturen auf *frozen-core*-CCSD(T)-Niveau unter Verwendung des aug-cc-pVDZ-Basissatzes inklusive der bereits beschriebenen Bindungsfunktionen berechnet. Die endgültigen Werte der Wechselwirkungsenergien wurden erhalten, indem zu den HF/aug-cc-pVTZ-Energiewerten die Werte der extrapolierten MP2-Korrelationsenergien sowie die Differenz zwischen den CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-Energiewerten und MP2/aug-cc-pVDZ-Energiewerten addiert wurde,

$$V_{\text{final}} = V_{\text{HF}}^{\text{TZ}} + V_{\text{MP2corr}}^{\text{CBS}} + V_{\text{CCSD(T)}}^{\text{DZ}} - V_{\text{MP2}}^{\text{DZ}}. \quad (4.4)$$

Es wurde eine Feinabstimmung des Potentials durchgeführt, bei der der Wert von β in Gl. (4.3) von 3 auf 1,838 geändert wurde, da dieser Wert zur insgesamt besten Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Werten für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten führt. Der Effekt des Wertes von β auf die Potentialhyperfläche und auf die damit berechneten Werte der thermophysikalischen Eigenschaften sowie die Details der Feinabstimmung werden in Abschnitt 4.3 diskutiert.

Die detaillierten Ergebnisse aller *ab initio*-Berechnungen für alle 10178 Konfigurationen des Ethylenoxiddimers sind im elektronischen Zusatzmaterial [117] zur Originalveröffentlichung [2] verfügbar. Die CCSD(T)-Berechnungen wurden mit dem CFOUR-Programm [63] durchgeführt. Für die MP2-Berechnungen kam GAUSSIAN 03 [118] zum Einsatz.

4.2.3 Analytische Paarpotentialfunktion

Eine *site-site*-Potentialfunktion mit 19 *sites* pro Ethylenoxidmolekül wurde an die berechneten Wechselwirkungsenergien angepasst. Die *sites* wurden zunächst intuitiv im Monomer angeordnet. Dabei liegt jeweils ein *site* auf jedem der sieben Atome, ein *site* liegt auf jeder der vier C-H-Bindungen und jeweils zwei *sites* liegen entlang der zwei C-O-Bindungen sowie der C-C-Bindung. Zwei weitere *sites* befinden sich als “*rabbit ears*” an der Position des freien Elektronenpaares am Sauerstoffatom. Die *sites* befolgen die C_{2v} -Symmetrie des Ethylenoxidmonomers, wodurch die 19 *sites* sich auf acht verschiedene *site*-Arten aufteilen, und woraus in Folge 36 verschiedene *site-site*-Wechselwirkungsarten zwischen zwei Molekülen resultieren. Die analytische Form der *site-site*-Wechselwirkung ist identisch mit dem bewährten und auch für N₂O verwendeten Ansatz nach Gleichungen (3.4) und (3.5). Analog zu Gleichung (3.2.3) ergibt sich das gesamte Paarwechselwirkungspotential als Summe über alle 361 *site-site*-

Wechselwirkungen,

$$V(R, \theta_1, \theta_2, \psi_1, \psi_2, \phi) = \sum_{i=1}^{19} \sum_{j=1}^{19} V_{ij} [R_{ij}(R, \theta_1, \theta_2, \psi_1, \psi_2, \phi)] . \quad (4.5)$$

Die Wechselwirkungsparameter A , α , b , C_6 und C_8 aller 36 Arten von *site-site*-Wechselwirkungen, die *site*-Ladungen q für alle acht *site*-Arten und die Positionen der *sites* im Monomer wurden vollständig in einer nichtlinearen *least-squares*-Anpassung an die 10178 berechneten Wechselwirkungsenergiwerte optimiert. Die Positionen der *sites* und der Atome des Monomers sind in Abbildung 4.1 veranschaulicht. Während der Anpassung wurde den sechs lokalen Minimumsstrukturen besonderes Gewicht gegeben. Die einzige Randbedingung war, daß die Gesamtladung des Monomers null sein musste. Das aus den *site*-Ladungen des Ethylenoxidmonomers berechnete Dipolmoment

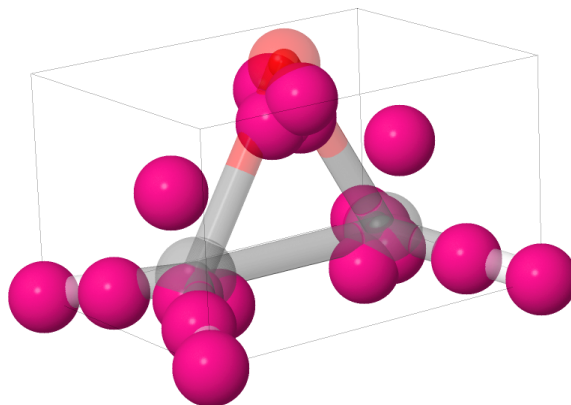


Abbildung 4.1: Visualisierung der *sites* im Ethylenoxidmonomer. Die *sites* sind rosa, Kohlenstoff ist grau und Sauerstoff ist rot gefärbt. Die Wasserstoffatome werden in der Darstellung durch *sites* überdeckt.

von 1,941 D stimmt nur mäßig mit dem experimentellen Wert von Cunningham *et al.* von $1,88 \pm 0,01$ D [116] überein. Die Übereinstimmung mit dem *ab initio*-Wert für das isolierte Monomer von 1,945 D, der auf dem *frozen-core*-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-Level berechnet wurde, ist jedoch exzellent. Auch die Komponenten des Quadrupoltensors, der aus den angepassten *site*-Ladungen berechnet wurde, decken sich innerhalb weniger Prozent mit den entsprechenden Werten aus der *ab initio*-Berechnung, vgl. Tabelle 4.2. Das bedeutet, daß die angepasste Potentialfunktion nahezu die gleichen Werte für

Tabelle 4.2: Dipolmoment und Elemente des Quadrupoltensors des Ethylenoxids, berechnet aus den *site*-Ladungen der Potentialfunktion sowie aus *frozen-core*-CCSD(T)/aug-cc-pVQZ-*ab initio*-Rechnungen.

	Potentialfunktion	<i>ab initio</i>
$\mu/\text{a.u.}$	-0,76363	-0,76534
$Q_{xx}/\text{a.u.}$	0,82882	0,86676
$Q_{yy}/\text{a.u.}$	2,00920	1,99265
$Q_{zz}/\text{a.u.}$	-2,83802	-2,85941

die Multipolmomente vorhersagt wie die direkte *ab initio*-Berechnung, obwohl keine Randbedingungen bezüglich dieser Größen während der Anpassung bestanden. Dies unterstreicht die Eignung der gewählten Potentialfunktion für eine optimale Beschreibung der Potentialhyperfläche.

Die Potentialhyperfläche ist durch eine starke Anisotropie gekennzeichnet, was Abbildung 4.3 illustriert, welche die Abstandsabhängigkeit der angepassten analytischen Potentialfunktion sowie der *ab initio*-Wechselwirkungsenergien für ausgewählte Dimerorientierungen darstellt. In Abbildung 4.2 sind die mit der analytischen Potentialfunktion berechneten Wechselwirkungsenergiwerte gegen die entsprechenden *ab initio*-Werte bis zu 2500 K aufgetragen. Die nur kleinen Abweichungen der Punkte von der Hauptdiagonale verdeutlichen die hohe Qualität der Anpassung. Hin zu großen Energiewerten, was dem stark abstoßenden Bereich der Potentialhyperfläche entspricht, nimmt die Qualität der Anpassung ab. Dies ist jedoch praktisch von vernachlässigbar kleiner Bedeutung für die Berechnung thermophysikalischer Eigenschaften des Ethylenoxids für Temperaturen unterhalb von 1000 K.

Auf der analytischen Potentialhyperfläche wurden sechs lokale Minimumsstrukturen identifiziert, die auch in Abbildung 4.3 dargestellt sind. Die Werte der Wechselwirkungsenergien der Minima betragen -2357,0 K, -1926,4 K, -1529,0 K, -1116,1 K, -1012,6 K und -995,2 K. Die zugehörigen Koordinaten sind in Tabelle 4.3 aufgeführt. Die Parameter der analytischen Potentialfunktion sowie eine Studie der Einflüsse der unterschiedlichen Methoden und Basissätze auf die Wechselwirkungsenergien der Minima sind in Anhang B.3 und B.4 in Form eines Auszuges aus dem elektronischen Zusatzmaterial der Originalveröffentlichung [2, 117] aufgeführt. Eine Fortran 90-Routine zum Testen der Potentialfunktion und Implementieren in Computer codes

ist Bestandteil besagten Zusatzmaterials.

Tabelle 4.3: Koordinaten der sechs lokalen Minima der analytischen Potentialfunktion des Ethylenoxids.

$R/\text{\AA}$	$\theta_1/^\circ$	$\theta_2/^\circ$	$\psi_1/^\circ$	$\psi_2/^\circ$	$\phi/^\circ$	V/K
3,2454	71,366	108,634	0,0	0,0	180,0	−2357,0
3,5280	53,388	99,216	90,0	0,0	180,0	−1926,4
3,8888	63,133	116,867	90,0	90,0	180,0	−1529,0
3,8270	78,078	14,238	0,0	90,0	0,0	−1116,1
4,1432	54,758	19,610	90,0	90,0	0,0	−1012,6
4,0246	43,531	43,108	90,0	0,0	0,0	−995,2

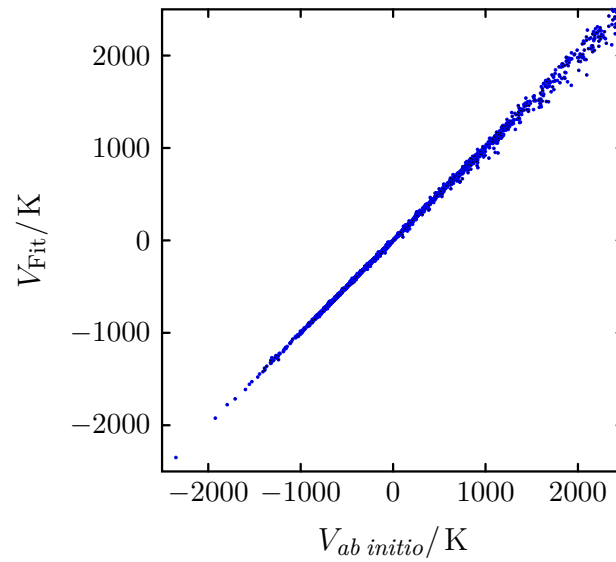


Abbildung 4.2: Wechselwirkungsenergien der analytischen Potentialfunktion nach Gl. (3.6) aufgetragen gegen die *ab initio*-Wechselwirkungsenergien nach Gl. (3.3).

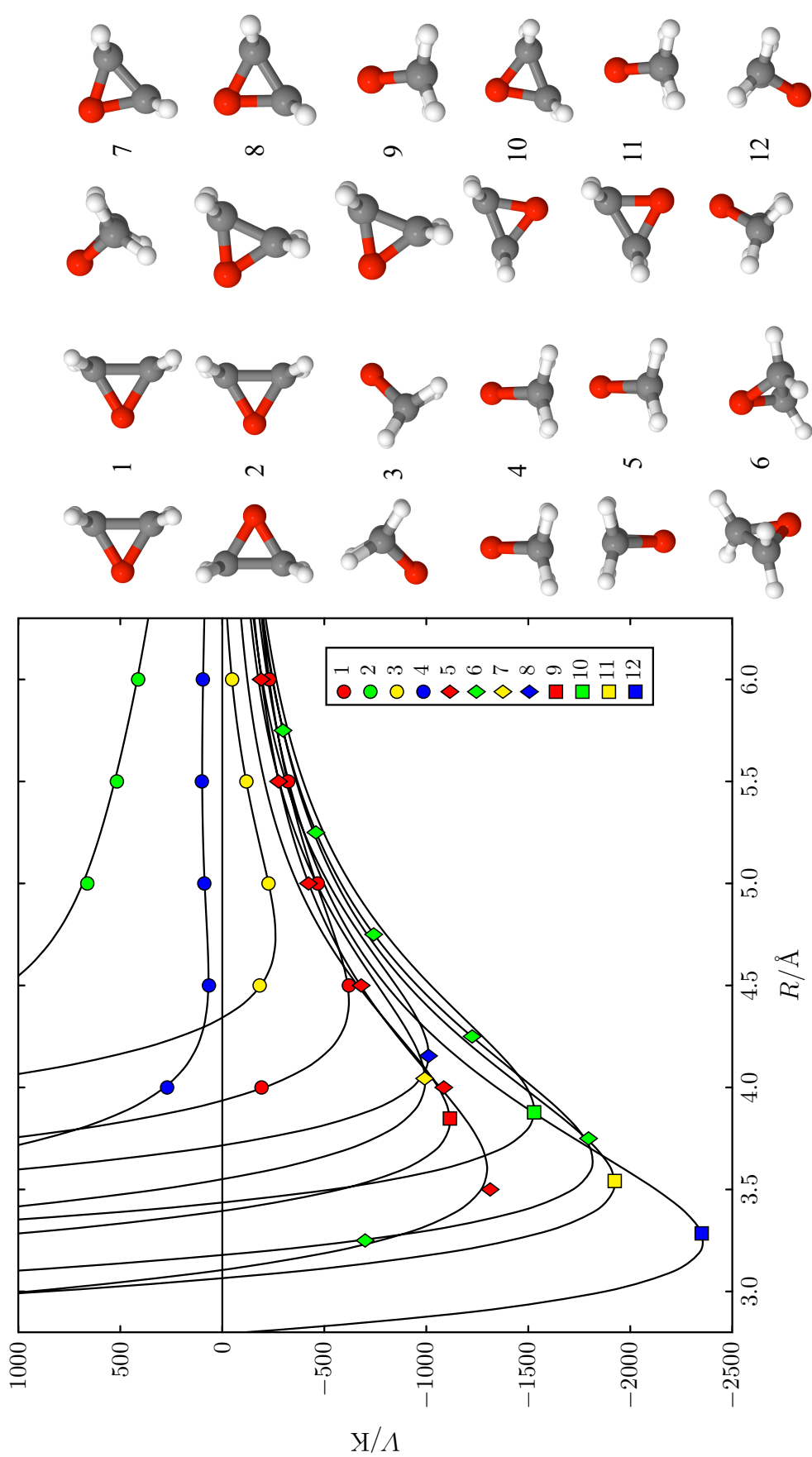


Abbildung 4.3: Abstandsabhängigkeit des EtO–EtO-Paarpotentials für sechs der 949 erzeugten Winkelkonfigurationen (Nr. 1 bis 6) sowie die Winkelkonfigurationen der sechs Gleichgewichtsstrukturen (Nr. 7 bis 12). Die *ab initio*-Werte werden durch die Symbole repräsentiert, die angepasste Potentialfunktion durch Linien.

4.3 Zweiter Virialkoeffizient und zweiter akustischer Virialkoeffizient des Ethylenoxids

4.3.1 Theorie

In Analogie zu Abschnitt 3.3.1 ergibt sich der klassische Virialkoeffizient für ein reines Gas bestehend aus starren Molekülen nach Gleichungen (3.7) und (3.8) als

$$B_{\text{cl}}(T) = -\frac{N_{\text{A}}}{2} \int_0^\infty \langle f_{12} \rangle_{\Omega_1, \Omega_2} d\mathbf{R}, \quad (4.6)$$

mit

$$f_{12} = \exp \left[-\frac{V(\mathbf{R}, \Omega_1, \Omega_2)}{k_{\text{B}}T} \right] - 1. \quad (4.7)$$

Dabei wird das Mittel der Winkorientierungen Ω_1 und Ω_2 der Mayer-Funktion f_{12} über den Abstandsvektor \mathbf{R} integriert. Zur Berücksichtigung von Quanteneffekten wurde das effektive Paarpotential nach Feynman und Hibbs [16] verwendet, welches im Falle zweier identischer asymmetrischer Kreisel, mit den Hauptträgheitsmomenten I_a , I_b und I_c , die Form

$$\begin{aligned} V_{\text{QFH}}(T) = & V + \frac{\hbar^2}{12k_{\text{B}}T} \left[\frac{1}{m} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right) \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{n=1}^2 \left(\frac{1}{I_a} \frac{\partial^2 V}{\partial \psi_{a,n}^2} + \frac{1}{I_b} \frac{\partial^2 V}{\partial \psi_{b,n}^2} + \frac{1}{I_c} \frac{\partial^2 V}{\partial \psi_{c,n}^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (4.8)$$

annimmt.

Wenn der zweite Virialkoeffizient in Abhängigkeit von der Temperatur bekannt ist, lässt sich der zweite akustische Virialkoeffizient nach der Beziehung

$$\beta_{\text{a}}(T) = 2 \left[B(T) + (\gamma^0 - 1)T \frac{dB(T)}{dT} + \frac{(\gamma^0 - 1)^2}{2\gamma^0} T^2 \frac{d^2 B(T)}{dT^2} \right] \quad (4.9)$$

berechnen. Dabei ist $\gamma^0 = C_p^0/C_V^0$ das Verhältnis der isochoren und isobaren Wärmekapazität im Grenzfall des idealen Gases.

4.3.2 Numerische Auswertung

Werte für den zweiten Virialkoeffizienten nach Gleichung (4.6) in Verbindung mit Gleichung (4.8) wurden durch numerische Integration unter Nutzung des Mayer-*sampling*-Monte-Carlo-Verfahrens nach Singh und Kofke [66] ermittelt, vergleiche Abschnitt

3.3.2. Im Rahmen der Zwei-Teilchen-*importance-sampling*-Monte-Carlo-Simulation werden gleichzeitig die Integranden der Gleichung (4.6) für Ethylenoxid sowie das Hartkugelfluid (hs) unter Nutzung der *sampling*-Dichte π , die gleich dem Betrag des Integranden \tilde{B} des Virialkoeffizienten B ist, ausgewertet. Unter Kenntnis des Hartkugelviraloeffizienten \tilde{B}_{hs} erhält man nach Gleichung (3.10) den zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ des Ethylenoxids.

Werte für den zweiten Virialkoeffizienten wurden für 65 Temperaturen im Intervall von 220 K bis 1000 K bestimmt. Die die *sampling*-Dichte bestimmende *sampling*-Temperatur T_s betrug dabei 220 K. Für die Endergebnisse wurde über die Ergebnisse 16 unabhängiger Simulationen, jede basierend auf 10^{11} versuchten Teilchenverrückungen, gemittelt.

Um Werte für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten zu erhalten wurde ein Polynom, siehe Gleichung (4.10), an die berechneten Werte des zweiten Virialkoeffizienten angepasst, um die erste und zweite Temperaturableitung in Gleichung (4.9) zu bestimmen. Für $C_p^0(T)$ wurden die Daten von Chao *et al.* [119] herangezogen. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit den Daten von Hurly [120], welcher seine Werte zwischen 285 K und 440 K aus sehr genauen Schallgeschwindigkeitsmessungen bestimmte. Chao und Hurlys Werte weisen voneinander im benannten Temperaturintervall eine maximale Abweichung von 0,08% bei ungefähr 310 K auf.

Quanteneffekte tragen merklich zu den Werten der zweiten Virialkoeffizienten bei, insbesondere bei niedrigen Temperaturen. Bei Raumtemperatur ist ihr Beitrag rund $8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$. Details zu den durch Quanteneffekte verursachten Beiträgen zu den Werten des zweiten Virialkoeffizienten sind in Tabelle B.5 aufgeführt.

4.3.3 Feinabstimmung der Potentialhyperfläche und Ergebnisse

Bevor die Ergebnisse vorgestellt werden, soll die erwähnte Feinabstimmung der Potentialhyperfläche näher erläutert werden. Wie in Abschnitt 4.2.2 erwähnt, wurden die berechneten *ab initio*-Wechselwirkungsenergien mit dem Verfahren nach Halkier *et al.* [61], vgl. Gleichung (4.3), extrapoliert. Mit diesem Schema wurden zwei verschiedene Sätze von extrapolierten Energien durch Variation des Exponenten β in Gleichung (4.3) erzeugt, was nach der Anpassung in zwei unterschiedlichen analytischen Potentialfunktionen, V_A und V_B , resultierte.

Bei der Entwicklung der ersten Funktion, V_A , bestand das Ziel darin eine möglichst gute Übereinstimmung mit den Werten für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten

von Hurly [120], welche auf genauen Schallgeschwindigkeitsmessungen basieren, innerhalb der dafür angegebenen Fehlergrenzen zu erzielen. Besonders bei hohen Temperaturen sind die von Hurly angegebenen experimentellen Unsicherheiten relativ klein. V_B hingegen folgt Werten für den zweiten Virialkoeffizienten, welche Hurly aus seinen Werten für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten abgeleitet hat. Dabei nutzte er ein einfaches *hard-core*-Lennard-Jones-Potential (HCLJ) als Potentialmodell. In einer iterativen Vorgehensweise wurde der Koeffizient β in der Extrapolationsformel, Gleichung (4.3), variiert und die Wechselwirkungsenergien nach Gleichung (4.4) berechnet. An diese Energien wurde die analytische Potentialfunktion angepasst, die dazu benutzt wurde, um die Virialkoeffizienten wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben zu berechnen. Nach mehrfacher Wiederholung wurde so die Anpassung an die zweiten Virialkoeffizienten im Falle von V_B bewerkstelligt. Für die Abstimmung mit den Werten des zweiten akustischen Virialkoeffizienten für V_A wurde darüber hinaus eine Anpassung eines Polynoms entsprechend Gleichung (4.10) an die berechneten zweiten Virialkoeffizienten vorgenommen, um damit die zweiten akustischen Virialkoeffizienten nach Gleichung (4.9) zu berechnen. Nach mehreren Iterationen konnte eine Übereinstimmung mit den experimentellen Werten des zweiten akustischen Virialkoeffizienten, insbesondere innerhalb der engeren experimentellen Fehlergrenzen der Werte bei höheren Temperaturen erzielt werden. Die entsprechenden Werte für β sind 1,8380 und 2,2225 für V_A , bzw. V_B . Die resultierenden Werte für den zweiten Virialkoeffizienten und den zweiten akustischen Virialkoeffizienten sind in den Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt und in den Tabellen 4.5 und B.5 aufgeführt.

Abschließend wurde ein Polynom der Gestalt

$$B(T) = \sum_{k=-1}^5 c_k (T^*)^{-k} + c_{10} (T^*)^{-10} \quad (4.10)$$

an die Werte für den zweiten Virialkoeffizienten für V_A bzw. V_B für die praktische Weiterverwendung angepasst, wobei $T^* = T/(100 \text{ K})$ und $B(T)$ in $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ gegeben ist. Die Eingabedaten für die Anpassung wurden mit dem reziproken Quadrat des entsprechenden Wertes des 68%-Vertrauensintervalls gewichtet, das von den 16 unabhängigen Monte-Carlo-Simulationen herrührt. Die Koeffizienten des Polynomes nach Gleichung (4.10) sind in Tabelle 4.4 aufgeführt und die resultierenden Werte für den zweiten Virialkoeffizienten in Tabelle B.5.

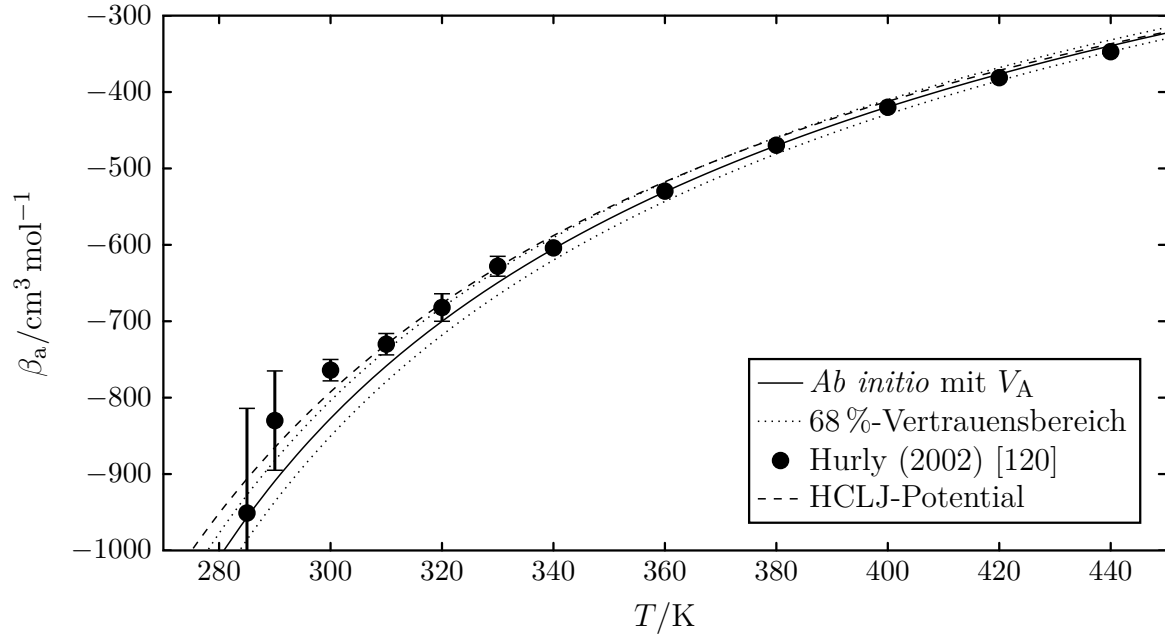


Abbildung 4.4: Zweiter akustischer Virialkoeffizient des Ethylenoxids. Die obere Vertrauensgrenze entspricht den Werten für V_B .

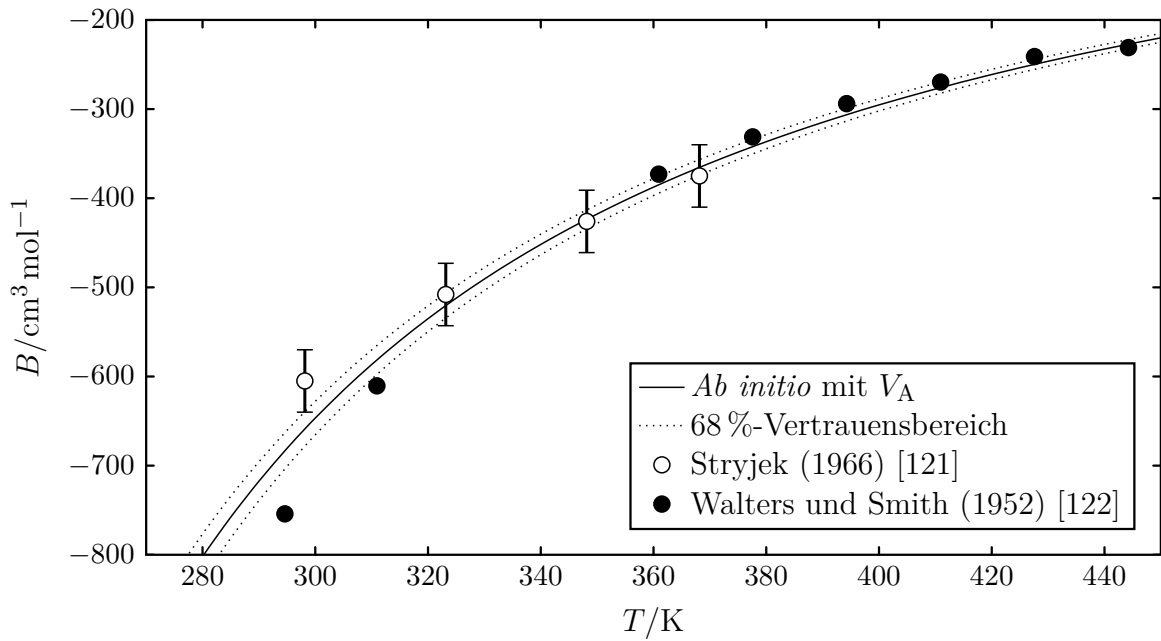


Abbildung 4.5: Zweiter Virialkoeffizient des Ethylenoxids. Die obere Vertrauensgrenze entspricht den Werten für V_B , welche in der Darstellung praktisch nicht von den Ergebnissen für Hurlys HCLJ-Potential unterscheidbar wären.

Tabelle 4.4: Parameter des Polynoms für $B(T)$ basierend auf V_A und V_B .

k	$c_k(V_A)$	$c_k(V_B)$
-1	$-0.304142407248\text{E} + 00$	$-0.887468296672\text{E} - 01$
0	$0.797194549407\text{E} + 02$	$0.717290968395\text{E} + 02$
1	$-0.688584880591\text{E} + 03$	$-0.581942806841\text{E} + 03$
2	$-0.129151466422\text{E} + 04$	$-0.214691193068\text{E} + 04$
3	$-0.797435148891\text{E} + 04$	$-0.477382102390\text{E} + 04$
4	$0.178405942706\text{E} + 05$	$0.112143959509\text{E} + 05$
5	$-0.599899692362\text{E} + 05$	$-0.567974160101\text{E} + 05$
10	$-0.687465821488\text{E} + 06$	$-0.795465563290\text{E} + 06$

4.3.4 Fehlerbetrachtung für die Virialkoeffizienten des Ethylenoxids

Die Potentialfunktion V_B wurde so abgestimmt, daß die mit ihr berechneten Werte für den zweiten Virialkoeffizienten mit Hurlys Werten übereinstimmen. Hurly leitete diese aus seinen Schallgeschwindigkeitsdaten ab, indem er ein HCLJ-Potential direkt an die akustische Virialgleichung anpasste, welche über die akustischen Virialkoeffizienten mit den Virialkoeffizienten, und somit mit dem Wechselwirkungspotential verknüpft ist. Die Übereinstimmung der Werte für den Virialkoeffizienten zwischen dem Potential V_B und dem HCLJ-Potential ist sehr gut, mit nahezu deckungsgleichen Werten, wie in Tabelle B.6 ersichtlich ist. Ausgehend von V_B und dem HCLJ-Potential wurden die zweiten akustischen Virialkoeffizienten berechnet. Vergleicht man die berechneten mit den experimentellen Werten für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten, so ist festzustellen, daß die mit V_B bzw. die mit dem HCLJ-Potential berechneten Werte oberhalb von 340 K leicht über den relativ engen Fehlerintervallen Hurlys liegen, vgl. Abb. 4.4. Diese Verschiebung der Werte für Hurlys HCLJ-Potential zu positiveren Werten gegenüber den Ergebnissen für V_A ist allem Anschein nach der Tatsache geschuldet, daß Hurly die mit größeren Unsicherheiten behafteten Werte unterhalb von 340 K maßgeblich, vermutlich sogar gleichgewichtet, mit in die Anpassung des HCLJ-Potentials einbezog, woraus dann bei Zurückrechnung zu hohe Werte für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten folgen. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß V_B sowie das HCLJ-Potential im Mittel eine zu geringe Potentialtiefe aufweisen und somit die aus V_B abgeleiteten Werte für die *beiden* Virialkoeffizienten eine konservative Schätzung für die obere Fehlergrenze des 68 %-Vertrauensintervalls für die mit V_A berechneten Werte darstellen. Es wurde angenommen, daß die untere Fehlergrenze sich jeweils um den gleichen Betrag von den Werten für V_A unterscheidet.

Tabelle 4.5: Ergebnisse für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten des Ethylenoxids basierend auf der Potentialfunktion V_A , die Ergebnisse von Hurly, die gegenseitige Abweichung der beiden zuvor genannten voneinander, die Unsicherheiten der berechneten Werte, die experimentellen Unsicherheiten sowie die für die Berechnung verwendeten Werte der isobaren Wärmekapazität C_p^0 .

T in K	β_{a,V_A} in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\beta_{a,Hurly}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\beta_{a,Hurly} - \beta_{a,V_A}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$u(\beta_{a,V_A})$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$u(\beta_{a,Hurly})$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	C_p^0/R
285	-956,7	-951	5,7	29,3	137	5,5402
290	-909,2	-830	79,2	27,0	65	5,6215
300	-827,1	-764	63,1	23,2	14	5,7869
310	-758,5	-730	28,5	20,3	14	5,9553
320	-700,1	-682	18,1	18,1	18	6,1259
330	-649,5	-628	21,5	16,2	13	6,2981
340	-605,2	-604,0	1,2	14,8	3,1	6,4713
360	-530,7	-529,7	1,0	12,5	2,1	6,8182
380	-470,1	-469,6	0,5	10,8	2,2	7,1631
400	-419,5	-419,9	-0,4	9,5	2,4	7,5028
420	-376,6	-381,2	-4,6	8,5	2,5	7,8354
440	-339,5	-347,2	-7,7	7,7	2,6	8,1593

Es soll erwähnt sein, daß Unsicherheiten in C_p^0 alleinig nur einen vergleichsweise kleinen Einfluß auf die Werte des zweiten akustischen Virialkoeffizienten haben. Der aus C_p^0 resultierende Fehler in β_a wurde konservativ mit $\pm 2 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ abgeschätzt, indem die maximale Abweichung in C_p^0 zwischen den zuverlässigsten Quellen [119, 120, 123] über Gleichung (4.9) fortgepflanzt wurde. Die größte Differenz im Intervall von 285 K bis 440 K tritt bei 340 K auf und beträgt $0,047 R$, was sich in einer Unsicherheit von $1,7 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei 285 K und in $0,6 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$ bei 440 K niederschlägt.

Es kann mit Zuversicht angenommen werden, daß die Potentialfunktion V_A in guter Näherung dem wahren Paarpotential nahekommt, da die mit ihr bestimmten Werte für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten bestmöglich innerhalb oder nahe an den Fehlerintervallen von Hurlys experimentellen Daten liegen.

4.3.5 Vergleich mit Literaturdaten

Eine ausführliche Literaturrecherche förderte die wahrscheinlich einzige Arbeit [121] zutage in welcher experimentell direkt bestimmte Daten für den zweiten Virialkoeff-

fizienten veröffentlicht wurden. Darin berichtet Stryjek Daten die offensichtlich einen anderen Temperaturtrend aufweisen als die Daten Hurlys und die berechneten Werte, wobei die beiden letztgenannten praktisch den gleichen Trend aufweisen. Dennoch liegen die berechneten Werte innerhalb der experimentellen Fehlerintervalle von $\pm 35 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ bei drei der vier Werte Stryjeks. Beim vierten von Stryjeks Werten bei ca. 300 K deckt sich das Fehlerintervall noch knapp mit dem vorgeschlagenen Vertrauensbereich. Für einen weiteren Vergleich wurden aus der Arbeit von Walters und Smith [122] Werte für den zweiten Virialkoeffizienten aus isothermen Zustandsdaten extrahiert. Die Auswertung erfolgte über eine Auftragung von $(Z - 1)/\rho$ vs. ρ , wobei $Z = p/\rho RT$ der Kompressionskoeffizient und ρ die molare Dichte ist. Eine Unsicherheitenbetrachtung für die so gewonnen zweiten Virialkoeffizienten wurde nicht vorgenommen. Die Daten von Stryjek sowie die aus der Arbeit von Walters und Smith gewonnenen Werte sind in Abbildung 4.5 den berechneten Werten gegenübergestellt.

4.4 Transportgrößen des Ethylenoxids

Eine weitere Bestätigung für die Qualität der vorgestellten Paarpotentialfunktion kann durch den Vergleich von theoretisch berechneten mit experimentellen Daten von Transporteigenschaften des verdünnten Ethylenoxidgases erfolgen. Für Ethylenoxid ist die Situation der verfügbaren Daten jedoch sehr dürftig. Anscheinend existieren nur vier veröffentlichte Datensätze zur experimentell bestimmten Wärmeleitfähigkeit [124–127] und nur ein einziger Datenpunkt [124] für die Scherviskosität, der allerdings durch Ähnlichkeitstheoriebeziehungen aus einem der zuvor genannten Wärmeleitfähigkeitswerte resultiert.

4.4.1 Theorie

Die theoretischen Grundlagen für die Berechnung der Transporteigenschaften entsprechen den bereits in Abschnitt 3.4.1 vorgestellten Ansätzen für lineare Moleküle. Bei asymmetrischen Molekülen nehmen die Arbeitsgleichungen für die generalisierten Streuquerschnitte \mathfrak{S} jedoch eine etwas veränderte Form an [34]. Die für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit benötigten Werte für C_{vib} wurden aus der von Chao *et al.* [119] für C_V gegebenen Gleichung abgeleitet.

4.4.2 Numerische Berechnung der Streuquerschnitte

Die generalisierten Streuquerschnitte, die für die Ermittlung der Transporteigenschaften erforderlich sind, wurden mit der Methode der klassischen Trajektorien berechnet¹. Dafür kam eine erweiterte Version des TRAJECT-Softwarecodes zum Einsatz [33, 34]. Für eine gegebene Gesamtenergie, $E = E_{\text{tr}} + E_{\text{rot}}$, wurden klassische Stoßtrajektorien zweier starrer Ethylenoxidmoleküle durch Integration der Hamiltonschen Bewegungsgleichungen für asymmetrische Kreisel. Die Anfangs- und Endabstände beider Teilchen betrugen dabei 1000 Å. Gesamtenergieabhängige generalisierte Streuquerschnitte, welche 13-dimensionale Integrale über die Anfangszustände sind, wurden für 25 Gesamtenergiewerte E von 100 K bis 20 000 K mittels eines einfachen Monte-Carlo-Verfahrens in Verbindung mit einem Quasi-Zufallszahlengenerator für die Generierung der Anfangszustandsgrößen bestimmt. Dabei wurden bis zu 800 000 Trajektorien für jeden Gesamtenergiewert erzeugt. Für niedrige Energiewerte musste die Anzahl der Trajektorien deutlich verringert werden, da der Rechenaufwand, um eine ausreichende Genauigkeit für eine Trajektorie zu erhalten, hin zu kleineren Energien steigt. Die letzte Integration über E , um temperaturabhängige generalisierte Streuquerschnitte zu erhalten, wurde mittels Integration nach Chebyshev (*Chebyshev quadrature*) vorgenommen.

Die erweiterte Unsicherheit (Erweiterungsfaktor $k = 2$) der berechneten Werte für die Scherviskosität und den Selbstdiffusionskoeffizienten beträgt rund 2% für die Potentialfunktion V_A . Diese Abschätzung berücksichtigt die Genauigkeit der berechneten Streuquerschnitte, Unsicherheiten aufgrund der Potentialfunktion, d.h. Unterschiede in den Werten der mit V_A und V_B berechneten Transporteigenschaften, sowie mögliche Unsicherheiten durch die Defizite der Näherung des starren Rotators, welche mit 1% abgeschätzt wurden.

Für die in die Berechnung der Wärmeleitfähigkeit einfließenden Werte von C_{vib} wurden die Unsicherheiten anhand der C_{vib} -Werte aus verschiedenen Quellen in gleicher Weise wie schon zuvor für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten abgeschätzt. Die erweiterte Gesamtunsicherheit ($k = 2$) für die berechneten Wärmeleitfähigkeitswerte beträgt 3%. Quanteneffekte in den Transporteigenschaften sollten für Ethylenoxid vernachlässigbar klein sein. Selbst für Wasser, welches die gleiche Symmetrie und ei-

¹Robert Hellmann, Coautor der Originalveröffentlichung [2] führte die Berechnungen für die Transportdaten durch. Der Verfasser lieferte die relevanten Programmroutinen zur Einbindung in den TRAJECT-Code und nahm die Auswertung der Ergebnisse vor.

ne deutlich kleinere Masse sowie deutlich kleinere Trägheitsmomente besitzt, und bei dem die Quantenkorrekturen zum klassischen zweiten Virialkoeffizienten vergleichsweise groß sind [57], liefert die Methode der klassischen Trajektorien Viskositätswerte [128] und Wärmeleitfähigkeitswerte [81], welche exzellent mit den besten experimentellen Daten übereinstimmen.

Alle berechneten Werte für die Scherviskosität, die Wärmeleitfähigkeit sowie das Produkt aus Selbstdiffusionskoeffizient mit der Massendichte im Temperaturintervall von 200 K bis 1000 K sind im Zusatzmaterial [117] der Originalveröffentlichung [2] sowie auch im Anhang B.7 aufgeführt.

4.4.3 Ergebnisse

Eine ausführliche Sichtung der Literatur förderte lediglich vier experimentelle Datensätze für die Wärmeleitfähigkeit des Ethylenoxids zutage [124–127]. Alle experimentellen Untersuchungen wurden in den fünfziger und sechziger Jahren des 20. Jahrhunderts durchgeführt. Seitdem wurden keine weiteren Arbeiten hierzu veröffentlicht. In Abbildung 4.6 sind die Abweichungen der experimentellen Daten von den berechneten Werten veranschaulicht.

Im Jahre 1953 veröffentlichte Senftleben [124] einen Niedrigdruckwert für die Wärmeleitfähigkeit des Ethylenoxids bei 30°C. Senftlebens Wert ist 3,4% größer als der entsprechende berechnete Wert. Ein Jahr später, 1954, nutzten Vines und Bennett [125] eine *hot wire*-Apparatur, um die Wärmeleitfähigkeit bei Drücken bis zu 1 bar bei drei Temperaturen zwischen 100°C und 150°C zu messen. Sie extrapolierten ihre Ergebnisse anschließend zum Limit der Nulldichte, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Bei diesen Werten findet sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten, von denen sie weniger als 1% abweichen. 1960 verwendeten El Nadi und Salam [126] ebenfalls eine *hot wire*-Apparatur und maßen Werte für die Wärmeleitfähigkeit zwischen 2 Torr und 760 Torr bei Temperaturen zwischen 40°C und 170°C. Die Werte von El Nadi und Salam im Limit der Nulldichte streuen rund $\pm 2\%$ um die berechneten Werte, so daß generell von einer Übereinstimmung gesprochen werden kann.

1964 veröffentlichte Senftleben [127] abermals Daten zur Wärmeleitfähigkeit des Ethylenoxids bei niedrigen Drücken, diesmal in einem Temperaturintervall von 0°C und 400°C. In Referenz [129] beschreibt Senftleben die *hot wire*-Methode, welche er für die Ermittlung seiner Werte nutzte. Er gibt an, daß der Temperaturunterschied zwischen dem beheizten Draht und der ihn umgebenden Wand, je nach Messung,

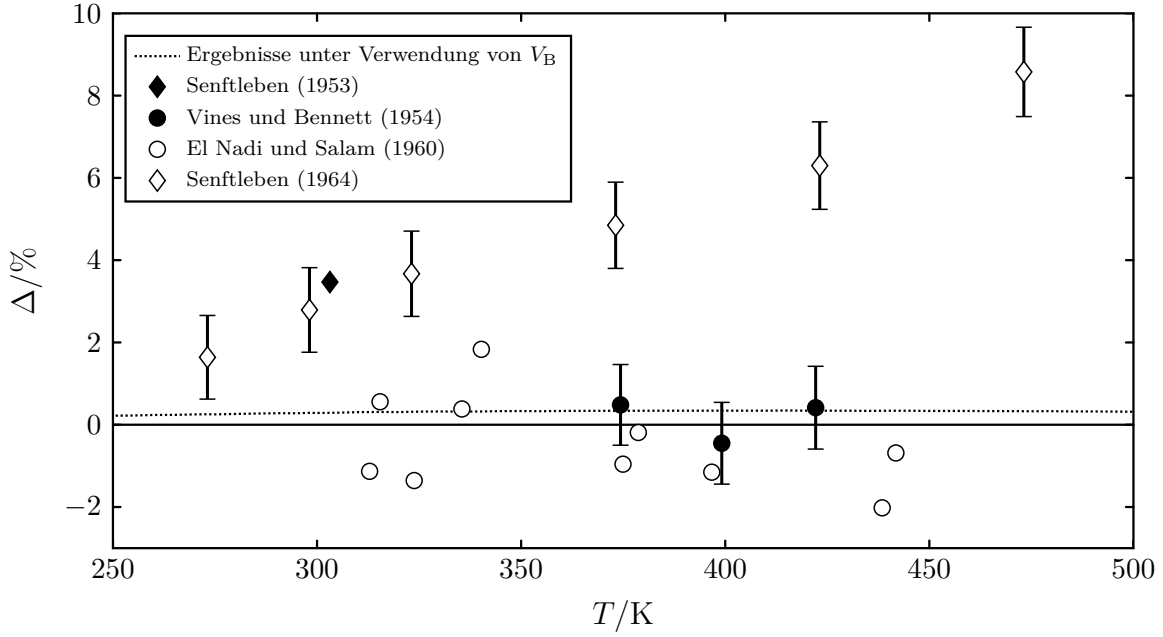


Abbildung 4.6: Relative Abweichungen der Wärmeleitfähigkeit, $\Delta = (\lambda_{\text{exp}} - \lambda_{\text{cal}})/\lambda_{\text{cal}}$, experimenteller Daten [124–127] für die Wärmeleitfähigkeit des verdünnten Ethylenoxidgases von den mit der Potentialfunktion V_A theoretisch berechneten Werten. Die Abweichung, der aus der Verwendung der Potentialfunktion V_B resultierenden Werte, ist ebenfalls dargestellt.

zwischen 50 K und 200 K beträgt. Die in seiner Veröffentlichung [127] angegebenen Werte entstammen einer an seine primären Messwerte angepassten Polynomfunktion der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Ausgehend von dieser Funktion generierte er die angegebenen Werte für Temperaturen oberhalb von 200°C durch Extrapolation. In Anbetracht dieser Tatsachen, ist davon auszugehen, daß Senftlebens Wärmeleitfähigkeitsdaten für das Ethylenoxidgas, sowohl aufgrund der Vorgehensweise beim Messen, als auch aufgrund der Datengenerierung für hohe Temperaturen, von zweifelhafter Genauigkeit sind. Die Abweichungen der Werte Senftlebens von den berechneten Werten steigt mit zunehmender Temperatur an und erreicht +23% bei 673.15 K. In Abbildung 4.6 wurden Werte mit Abweichungen von mehr als 10% nicht dargestellt. Senftlebens Messungen waren Relativmessungen mit Kohlendioxid als Referenz. In der Annahme, daß Senftlebens Wärmeleitfähigkeitswerte für Kohlendioxid möglicherweise bereits fehlerhaft gewesen sein könnten, wurden die Wärmeleitfähigkeitsdaten für Ethylenoxid unter Verwendung der derzeit aktuellsten Wärmeleitfähigkeitswerte für Kohlendioxid von Hellmann [41] neu ausgewertet. Es stellte sich dabei heraus, daß Senftlebens Werte für CO_2 bis zu einer Temperatur

von 423 K in guter Übereinstimmung mit den Werten von Hellmann sind. Bei höheren Temperaturen kommt es zu Abweichungen, weshalb nur Werte bei 473 K und höher deutlich durch den Korrekturversuch beeinflusst wurden. Beispielsweise weicht der korrigierte Wert der Wärmeleitfähigkeit des Ethylenoxids bei 673,15 K nur +15% statt +23% ab. Es ist daher anzunehmen, daß andere systematische Fehler Senftlebens Arbeit an Ethylenoxid zugrundeliegen. Auch wird eine generelle Unbrauchbarkeit seiner Extrapolationsmethode für Temperaturen über 200°C vermutet, was sich auch auf Senftlebens Kohlendioxidmessung stützt. Senftlebens Wärmeleitfähigkeitswerte wurden nicht nur aufgrund der Vollständigkeit in den Vergleich mit einbezogen, sondern auch, um zur Vorsicht bei der praktischen Nutzung dieser Daten zu mahnen, insbesondere, da diese Werte bereits Korrelationen für die Nutzung in der Industrie beeinflusst haben, wie z.B. in Referenz [130].

Abbildung 4.6 zeigt weiterhin die Ergebnisse der Wärmeleitfähigkeit für Ethylenoxid wenn die Potentialfunktion V_B für die Berechnungen zugrundegelegt wird. Die maximale Abweichung zu den Ergebnissen von V_A beträgt +0,35% bei einer Temperatur von 400 K.

Die ausgiebige Sichtung der Literatur lieferte lediglich einen einzigen Wert für die Scherviskosität gasförmigen Ethylenoxids. Dieser Wert entspringt jedoch keiner direkten Messung sondern wurde von Senftleben [124] unter Nutzung von Beziehungen der Ähnlichkeitstheorie aus dem von ihm 1953 ebenfalls veröffentlichtem Wert für die Wärmeleitfähigkeit [124] berechnet. Senftlebens Viskositätswert weicht vom berechneten Wert um +1,9% ab.

Aus Mangel an weiteren experimentellen Daten wurde für den Vergleich zusätzlich eine Korrelation, basierend auf dem Prinzip der korrespondierenden Zustände, von Stiel und Thodos, wie in Referenz [130] gegeben, hinzugezogen. Der Vollständigkeit halber sind die zugrundeliegende Gleichung sowie die verwendeten Eingangswerte hier gegeben, welche alle Referenz [130] entstammen. Die Viskosität in Mikropoise ergibt sich nach

$$\eta = \frac{Z_c^{-2/3}}{\xi} [1,90T_r - 0,29]^{4/5} . \quad (4.11)$$

Darin ist der kritische Kompressibilitätsfaktor $Z_c = 0,259$; ξ ist ein Korrelationsparameter, der definiert ist als $\xi = T_c^{1/6} / M^{1/2} p_c^{2/3}$, mit der kritischen Temperatur des Ethylenoxids $T_c = 195,8^\circ\text{C}$, seinem kritischen Druck $p_c = 70,97 \text{ atm}$ sowie der Molekülmasse $M = 44,05 \text{ g mol}^{-1}$. $T_r = T/T_c$ ist die reduzierte Temperatur.

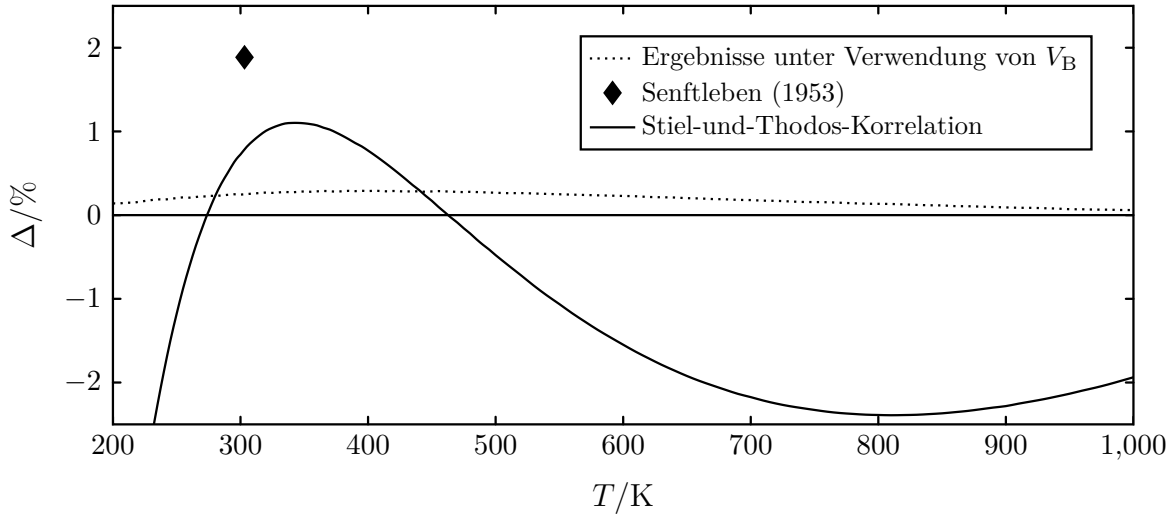


Abbildung 4.7: Relative Abweichungen, $\Delta = (\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cal}})/\eta_{\text{cal}}$, experimenteller Daten [124] und einer Korrelation [130] für die Wärmeleitfähigkeit des verdünnten Ethylenoxidgases von den mit der Potentialfunktion V_A theoretisch berechneten Werten. Die Abweichung der aus der Verwendung der Potentialfunktion V_B resultierenden Werte ist ebenfalls dargestellt.

Ein graphischer Vergleich des Wertes von Senftleben sowie der Korrelation mit den berechneten Viskositätswerten findet sich in Abbildung 4.7. Die verwendeten Verfahren zur Berechnung der Transportdaten mittels hochgenauer *ab initio*-Potentiale haben sich bereits in früheren Arbeiten, z.B. Referenzen [37, 41, 81] sowie in den eigenen Arbeiten zu N_2O [3], immer wieder bewährt und es hat sich gezeigt, daß die Qualität der Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit sich in der Qualität der Werte für die Viskosität widerspiegelt und umgekehrt. Es kann daher mit Zuversicht davon ausgegangen werden, daß die für die Viskosität des gasförmigen Ethylenoxids berechneten Werte durch zukünftige experimentelle Werte untermauert werden.

Es ist hervorzuheben, daß der Effekt auf die berechneten Werte der Wärmeleitfähigkeit und der Viskosität bei der Verwendung der Potentialfunktion V_B , welche aus einer anderen Extrapolation der Wechselwirkungsenergien resultiert, gegenüber der Nutzung von V_A sehr klein ist und weit innerhalb der angegebenen Unsicherheiten liegt. Dies rechtfertigt erneut die verwendeten Ansätze und Methoden und verdeutlicht, daß die vorgestellte Potentialfunktion gut geeignet ist, um Transporteigenschaften für die verdünnte Gasphase zu bestimmen.

Es existieren anscheinend keine experimentellen Daten für den Selbstdiffusionskoeffizienten gasförmigen Ethylenoxids.

4.5 Zusammenfassung

Es wurde eine neue sechsdimensionale zwischenmolekulare Potentialhyperfläche für zwei starre Ethylenoxidmoleküle mittels quantenchemischer *ab initio*-Berechnungen bestimmt. Für 10178 unterschiedliche Konfigurationen wurden die Wechselwirkungsenergien mit der MP2-Methode sowohl mit aug-cc-pVDZ- als auch aug-cc-pVTZ-Basissätzen berechnet und zum Limit des vollständigen Basissatzes extrapoliert. Desweiteren wurden *coupled cluster*-Korrekturen auf CCSD(T)/aug-cc-pVDZ-Niveau bestimmt. Bei allen Berechnungen wurden die Basissätze um einen kleinen Satz von Bindungsfunktionen mittig zwischen den beiden Molekülen ergänzt.

Anschließend wurde eine analytische 19-Zentren-*site-site*-Potentialfunktion an die extrapolierten Wechselwirkungsenergien angepasst. Unter Zuhilfenahme genauer experimenteller Daten für den zweiten akustischen Virialkoeffizienten als Referenz, wurde das Basissatz-Extrapolationsschema leicht modifiziert, indem der Wert eines einzelnen Parameters adjustiert wurde, um so eine Feinabstimmung vorzunehmen.

Um die Potentialfunktion zu validieren, wurden mit ihr Werte für den zweiten Virialkoeffizienten sowie für die Scherviskosität und die Wärmeleitfähigkeit im verdünnten Gas für Temperaturen zwischen 200 K und 1000 K berechnet.

Der Effekt der Feinabstimmung der Potentialfunktion auf die Werte der Transporteigenschaften liegt weit innerhalb der Fehlerabschätzungen, was für die vorgestellte Herangehensweise spricht.

Die Werte für den zweiten Virialkoeffizienten stimmen im allgemeinen zufriedenstellend mit den wenigen experimentellen Daten überein. Die Wärmeleitfähigkeitswerte besitzen eine gute Übereinstimmung mit den besten experimentellen Daten. Für die Scherviskosität mangelt es an experimentellen Daten für einen aussagekräftigen Vergleich. Die Werte werden jedoch durch einen einzelnen Wert, welcher aus Beziehungen der Ähnlichkeitstheorie resultiert, sowie eine Korrelation nach dem Prinzip der korrespondierenden Zustände gestützt. Die Erfahrung mit der Methodik lehrt jedoch auch, daß die Qualität der Ergebnisse für die Wärmeleitfähigkeit und die Scherviskosität ähnlich ist. Der Mangel an verlässlichen Werten für die thermophysikalischen Eigenschaften des Ethylenoxids führt dazu, daß die hier vorgestellten bzw. in Referenz [2] veröffentlichten Werte aktuell die genauesten Abschätzungen der betrachteten thermophysikalischen Eigenschaften von gasförmigem Ethylenoxid sind.

Die Arbeiten zu Ethylenoxid wurden im Rahmen des Projektes BI 1389/3-1 der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

5 Thermische Zustandsdaten für Argon aus Monte-Carlo-Vielteilchensimulationen

Die im folgenden berichteten Arbeiten zu Argon waren bis dato in Schriftform noch unveröffentlicht. Die Idee dazu war der Ausarbeitung einer Vorlesung und eines Seminars des Verfassers zur “Molekularen Thermodynamik und Simulation” entsprungen. Erste Testergebnisse aus einem frühen Entwicklungsstadium der Arbeiten berichtete Jennerjahn, der unter Anleitung des Verfassers zu den Entwicklungen des eingesetzten NpT -Monte-Carlo-Simulationsprogrammes für Argon einen Teilbeitrag leistete, bereits 2014 in seiner Masterarbeit [131]. Unter Anerkennung des Beitrages zum frühen Programmcode durch Jennerjahn [131] ist festzuhalten, daß die in dessen Masterarbeit genutzte und erstmals voll funktionsfähige Version des Simulationscodes vom Verfasser dieser Dissertationsschrift fertiggestellt wurde. Aktuelle Ergebnisse wurden im Juni 2015 auf dem *Nineteenth Symposium on Thermophysical Properties* in Boulder, CO, USA [132] präsentiert.

5.1 Einleitung

In den vorangegangenen Kapiteln lag der Focus auf der Bestimmung thermophysikalischer Eigenschaften für die verdünnte Gasphase. Diese lassen sich unter Kenntnis der reinen Paarwechselwirkung mit hoher Genauigkeit bestimmen. Will man jedoch in dichtere Zustandsgebiete vordringen, wie die dichtere Gasphase, die flüssige Phase, das überkritische Gebiet oder gar feste Phasen, so muss man Mehrkörpereffekten Rechnung tragen. Kommen sich im verdünnten Gas in aller Regel höchstens zwei Teilchen sehr nahe, so sind mit größer werdender Teilchenkonzentration bereits häufiger ein drittes, viertes oder mehr Teilchen in der unmittelbaren Umgebung eines jeden Teilchens anzutreffen. Die Wechselwirkungsenergie eines Trimers entspricht allerdings nie genau der Summe der drei möglichen reinen Paarwechselwirkungen. Die Differenz zwischen der Trimerenergie und dem paarweise additiven Beitrag der drei Dimere wird auch als nichtadditive Dreikörperenergie bezeichnet. Wie die Ergebnisse der im

weiteren dargelegten eigenen Arbeiten zu Argon zeigen, ist bereits häufig die Berücksichtigung des Einflusses nichtadditiver Dreikörperwechselwirkungen ausreichend, um die dichten fluiden Phasen sehr genau beschreiben zu können. Im Falle von Argon sind erst bei extremen Dichten, die mit Drücken im Gigapascal-Bereich einhergehen, Vierkörperwechselwirkungen für die dort vorliegende feste Phase von Bedeutung [133].

Im Jahre 2009 veröffentlichten Jäger *et al.* [134] ein hochgenaues *ab initio*-Paarpotential für Argon, gefolgt von einem nichtadditivem *ab initio*-Dreikörperpotential im Jahre 2011 [67]. Jäger *et al.* bestimmten Werte für den zweiten bis siebten Virialkoeffizienten der Virialzustandsgleichung unter Nutzung statistisch mechanischer Formalismen und Ausdrücke, welche explizit die Zweikörperwechselwirkungen sowie die nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen berücksichtigen [67, 135]. Für die Beiträge der Paarpotentiale zu den Virialkoeffizienten berücksichtigten sie Quanteneffekte mittels einer Quantenkorrektur. Die mit der Virialzustandsgleichung ermittelten Zustandsdaten erreichen sehr gute Übereinstimmungen mit den besten experimentellen Daten von Tegeler *et al.* [136], die im überkritischen Bereich bei Raumtemperatur und Drücken von weniger als 12 MPa innerhalb der experimentellen Unsicherheiten von $\pm 0,02\%$ liegen und im unterkritischen Bereich maximal $+0,3\%$ erreichen. Der Druck am kritischen Punkt liegt $1,3\%$ unter dem experimentellen Wert. Bei deutlich höheren Drücken oberhalb von 200 MPa gehen die Abweichungen schließlich in den einstelligen Prozentbereich über, was der Nichtberücksichtigung höherer Virialkoeffizienten als dem siebten geschuldet ist. Höhere Virialkoeffizienten sind zwar theoretisch bestimmbar, jedoch ist allein die Generierung der entsprechenden Ausdrücke in Form von Cluster-Integralen sehr aufwendig [135, 137] und der Aufwand für deren numerische Auswertung in Verbindung mit komplexen Potentialfunktionen rechentechnisch häufig praktisch nicht mehr umsetzbar. Die Virialentwicklung ist in der Lage die Gasphase und das überkritisch Fluid zu beschreiben, versagt jedoch bei der Beschreibung der flüssigen Phase komplett.

Es lag daher die Idee nahe, statistisch-mechanische Monte-Carlo-Vielteilchensimulationen im NpT -Ensemble mit den *ab initio*-Potentials von Jäger *et al.* [67, 134] durchzuführen. Es galt dabei einerseits herauszufinden, ob die Defizite der Virialgleichung damit umgangen werden könnten, um in weiten Temperatur- und Druckbereichen verlässliche Zustandsdaten zu bestimmen, und andererseits zu versuchen das flüssige Phasengebiet zu erschließen, welches bei der Verwendung der Virialgleichung ausgeschlossen ist. Sofern die Arbeiten von Erfolg gekrönt wären, sollten Phasengleichgewichtsrechnungen mittels Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen entlang

der Dampfdruckkurve vorgenommen werden. In der Literatur finden sich Arbeiten zu statistisch-mechanischen Vielteilchensimulationen auch mit *ab initio*-Zweikörperpotentialen und nichtadditiven-Dreikörperpotentialen. Die Beschreibung der nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen beschränkt sich dabei jedoch auf Axilrod-Teller-Muto-(ATM)-Potentiale [138, 139] oder sehr einfache *ab initio* Dreikörperpotentiale [140, 141]. Der Einsatz von hochgenauen nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotentialen, wie dem von Jäger *et al.*, in der Monte-Carlo-Vielteilchensimulation stellt ein Novum dar.

Es wurde ein NpT -Ensemble-Monte-Carlo-Simulationscode für Argon entwickelt. Dabei wurde das *ab initio*-Paarpotential von Jäger *et al.* in Verbindung mit Quantenkorrekturen verwendet. Den Dreikörpereffekten wurde zum einen mit dem nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotential nach Jäger *et al.* und alternativ mit einem Axilrod-Teller-Muto-Potential Rechnung getragen. Die Simulationsergebnisse wurden mit der Zustandsgleichung von Tegeler *et al.* [136], die auf den besten experimentellen Daten basiert, verglichen. Weiterhin wurden die Effekte verschiedener Randbedingungen sowie der Einfluss der einzelnen Wechselwirkungsenergiebeiträge und der Quantenkorrekturen untersucht. Abschnitt 5.2 beleuchtet den statistisch-thermodynamischen Hintergrund. Die numerische Umsetzung wird in Abschnitt 5.3 beschrieben. Grundlagen der molekularen Vielteilchensimulation werden in Abschnitt 5.4 vorgestellt und die verwendeten Wechselwirkungspotentiale in Abschnitt 5.5. In Abschnitt 5.6 werden die Ergebnisse, der Vergleich mit der Zustandsgleichung für Argon sowie eine Betrachtung der Unsicherheiten präsentiert. Die Arbeiten zu Argon werden in Abschnitt 5.7 zusammengefasst sowie ein Ausblick auf daraus resultierende Möglichkeiten gegeben.

5.2 Statistische Thermodynamik

Die statistische Thermodynamik stellt eine Verbindung zwischen den Mikrozuständen eines sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Systems mit dessen Makrozuständen und daraus abgeleiteten Größen, wie thermischen und kalorischen Zustandsgrößen, her. Betrachtet man beispielsweise ein reales System bestehend aus N Teilchen bzw. Molekülen die sich bewegen und friert das Geschehen gedanklich ein, so kann man diese Momentaufnahme als einen Mikrozustand auffassen. Dieser Mikrozustand ist durch die Koordinaten und Impulse der Teilchen und die dazugehörige Energie E des Systems charakterisiert. Schreitet man in der Zeit weiter voran, so reiht sich gedanklich wie in einem Film ein Mikrozustand an den anderen. Ein Makrozu-

stand ist der zeitlich gemittelte Zustand sehr vieler Mikrozustände, die alle denselben äußeren Randbedingungen des Makrozustands gehorchen. In der Praxis mitteln praktisch alle experimentellen Messungen über ein endliches Zeitintervall. Beispielsweise denke man an eine Druckmessung an einem Gasbehälter, die, wenngleich sie auch nur Bruchteile einer Sekunde andauert, einer sehr langen Zeit auf der molekularen Zeitskala entspricht, und gar nicht in der Lage ist die Stöße der Moleküle auf die Meßsonde diskret aufzulösen.

Eine Grundannahme der statistischen Mechanik ist die sog. Ergodenhypothese. Diese nimmt an, daß der zeitliche Mittelwert $\overline{A(t)}$ einer Meßgröße A durch die Mittelwertbildung über ein Ensemble von Mikrozuständen i ersetzt werden kann,

$$\overline{A(t)} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{t} \int_0^t A(t') dt' = \langle A \rangle = \sum_i P_i A_i. \quad (5.1)$$

Das bedeutet für die Praxis, im Hinblick auf eine Vielteilchensimulation, daß anstelle einer molekulardynamischen Simulation der tatsächlichen Teilchenbewegungen, alternativ passende Mikrozustände eines Systems in beliebiger Abfolge generiert werden können und über diese gemittelt werden kann, solange man die Wahrscheinlichkeit deren Auftretens P_i kennt.

Der verwendete Ansatz soll nachfolgend am Beispiel des kanonischen Ensembles erläutert und anschließend auf das NpT -Ensemble übertragen werden. Das kanonische Ensemble ist wohl das einfachste und auch anschaulichste Ensemble, man nennt es auch NVT -Ensemble. Darin bezeichnen die Teilchenzahl N , das Volumen \mathcal{V} und die Temperatur T die drei konstanten Größen des betrachteten Systems. Im kanonischen Ensemble ist die Wahrscheinlichkeit P_i des Auftretens eines Mikrozustandes i mit der Energie E_i durch

$$P_i = \frac{\exp(-\beta E_i)}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} = \frac{\exp(-\beta E_i)}{Z} \quad (5.2)$$

mit $\beta = (k_B T)^{-1}$ gegeben. Den Summenausdruck im Nenner bezeichnet man als kanonische Zustandssumme Z . Sie ist die Boltzmann-gewichtete Summierung über alle möglichen Energien E_i der Mikrozustände i und entspricht dem Normierungsfaktor der Wahrscheinlichkeitsverteilung $P_i(E_i)$. Anstelle der Summierung über die Energien könnte man alternativ über alle Quantenzustände summieren. Nach Gleichung (5.1) ergibt sich die innere Energie des Systems als

$$\langle E \rangle = \sum_i E_i P_i = \frac{\sum_i E_i \exp(-\beta E_i)}{Z}. \quad (5.3)$$

In der Regel lassen sich die Zustandssumme und die Energien in guter Näherung als Produkt bzw. als Summe der Anteile von Translation, Rotation, Schwingung sowie der Wechselwirkungsenergie separieren,

$$\begin{aligned}\langle E_{\text{int}} \rangle &= \frac{\sum_t E_{\text{trans},t} \exp(-\beta E_{\text{trans},t})}{Z_{\text{trans}}} + \frac{\sum_r E_{\text{rot},r} \exp(-\beta E_{\text{rot},r})}{Z_{\text{rot}}} \\ &+ \frac{\sum_s E_{\text{schw},s} \exp(-\beta E_{\text{schw},s})}{Z_{\text{schw}}} + \frac{\sum_i V_i \exp(-\beta V_i)}{Z_{\text{conf}}} \\ &= \langle E_{\text{trans}} \rangle + \langle E_{\text{rot}} \rangle + \langle E_{\text{schw}} \rangle + \langle V \rangle.\end{aligned}\quad (5.4)$$

Der Teil der Zustandssumme mit Bezug auf die zwischenmolekulare Wechselwirkungsenergie V , gemeinhin auch potentielle Energie genannt, wird als Konfigurationszustandssumme Z_{conf} bezeichnet, da sie nur von der Konfiguration, d.h. den Koordinaten der Moleküle und Atome abhängt. Bei einem System welches aus Atomen und nicht aus Molekülen besteht treten keine Schwingungen und Rotationen auf. Die Zustandssumme und die Energien reduzieren sich auf den translatorischen und den Wechselwirkungsanteil. Der translatorische Teil ist klassisch analytisch lösbar und liefert Ausdrücke für das Idealgassystem. Der Wechselwirkungsanteil ist für den Realanteil verantwortlich. Mit den drei Freiheitsgraden der Translation erhält man für ein System bestehend aus N Atomen

$$\langle E_{\text{int}} \rangle = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{1}{Z_{\text{conf}}} \sum_i V_i \exp[(-\beta V_i)], \quad (5.5)$$

bzw.

$$\langle E_{\text{int}} \rangle = N \frac{3}{2} k_B T + \sum_i V_i P_i. \quad (5.6)$$

Es muss somit nur noch der Summenterm gelöst werden. Unter der gerechtfertigten Näherungsannahme, daß die eigentlich diskreten Energieniveaus sehr dicht beieinander liegen, lässt sich der Summenterm der Gleichung (5.5) als Integral schreiben,

$$\langle V \rangle = \frac{\int V \exp[-\beta V(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^N}{\int \exp[-\beta V(\mathbf{r})] d\mathbf{r}^N}. \quad (5.7)$$

Dabei bezeichnet \mathbf{r} die Konfiguration des Systems, in diesem Falle also die Ortskoordinaten der N Argonatome. Man spricht bei der Integralschreibweise für Z_{conf} auch vom Konfigurationsintegral, welches den gesamten \mathbf{r}^N -Konfigurationsraum erfasst. Eine analytische Lösung ist, insbesondere bei komplexen Potentialfunktionen E_{pot} , in aller Regel nicht möglich. Es bietet sich daher die numerische Lösung mittels eines geeigneten Monte-Carlo-Schemas an.

5.3 Numerische Umsetzung

Gleichung (5.7) ist von der Gestalt

$$\langle A \rangle = \frac{\int A(x)P(x)dx}{\int P(x)dx}. \quad (5.8)$$

Will man das Integral nach einem Monte-Carlo-Schema mit einer endlichen Anzahl von M Schritten an zufälligen Stützstellen x evaluieren, so gilt

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^M A(x_i)P(x_i)}{\sum_{i=1}^M P(x_i)}. \quad (5.9)$$

Häufig bietet es sich an die Stützstellen nicht gleichverteilt sondern gewichtet zu erzeugen. Ist nämlich die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion π für die Stützstellen sinnvoll gewählt, so kann man Bereiche in denen der Integrand signifikante Beiträge zum Integral leistet bevorzugt abtasten, und so zu einer schnelleren Konvergenz des Ergebnisses gelangen. Die Nichtgleichverteilung der Stützstellen wird kompensiert, indem die Summanden in Zähler und Nenner durch die Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion π dividiert werden,

$$\langle A \rangle \approx \frac{\sum_{i=1}^M A(x_i)P(x_i)/\pi(x_i)}{\sum_{i=1}^M P(x_i)/\pi(x_i)}. \quad (5.10)$$

Dieses Verfahren wird als *importance sampling* bezeichnet. Unternimmt man den naheliegenden Schritt die *sampling*-Dichte π gleich der Wahrscheinlichkeitsdichte P der Observablen A zu setzen, so vereinfacht sich Gleichung (5.10) zu

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(x_i) = \langle A(x_i) \rangle_{\pi}, \quad (5.11)$$

wobei gewährleistet werden muss, die Stützstellen x_i entsprechend der Dichte π zu generieren. Gleichung (5.7) nimmt analog die Gestalt

$$\langle V \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V(\mathbf{r}_i^N) = \langle V(\mathbf{r}_i^N) \rangle_{\pi} \quad (5.12)$$

an. Hierbei wurde $\pi = P_i(\mathbf{r}_i^N)$ gewählt.

5.3.1 Metropolis-Algorithmus

Im Hinblick auf die molekulare Vielteilchensimulation entwickelten Metropolis *et al.* 1953 [142] einen 1970 von Hastings [143] verallgemeinerten Algorithmus, der einen

random walk durch den Konfigurationsraum unter Nutzung und Gewährleistung einer beliebigen *sampling*-Dichte π ermöglicht. Am Beispiel der numerischen Bestimmung der mittleren Wechselwirkungsenergie im NVT -Ensemble nach Gleichung (5.12) mittels *importance sampling*-Monte-Carlo-Verfahren unter Nutzung des Boltzmann-Terms nach Gleichung (5.2) als *sampling*-Dichte, sei nachfolgend das Metropolis-Schema erläutert. Man stelle sich dazu gedanklich eine Simulationsbox mit dem Volumen \mathcal{V} und darin N Teilchen in einer beliebigen Anordnung als Ausgangssituation vor. Der Algorithmus ist wie folgt:

1. Wähle zufällig ein Teilchen aus und berechne die gesamte Wechselwirkungsenergie $V(\mathbf{r}^N)$ des N -Teilchensystems.
2. Versetze das Teilchen um einen zufällig generierten Vektor $\Delta\mathbf{r}$ an einen neuen Ort $\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \Delta\mathbf{r}$ und berechne die Energie der neuen Konfiguration $V(\mathbf{r}'^N)$.
3. Akzeptiere die Versetzung von \mathbf{r}^N nach \mathbf{r}'^N (*old* \rightarrow *new*) mit der Wahrscheinlichkeit

$$\begin{aligned} \text{acc}(o \rightarrow n) &= \min(1, a) , \\ \text{wobei } a &= \frac{P'}{P} = \frac{\exp(-\beta V(\mathbf{r}'^N))/Z_{\text{conf}}}{\exp(-\beta V(\mathbf{r}^N))/Z_{\text{conf}}} , \text{ so daß} \\ \text{acc}(o \rightarrow n) &= \min\left(1, \exp\left\{-\beta [V(\mathbf{r}'^N) - V(\mathbf{r}^N)]\right\}\right) . \end{aligned}$$

Bei Nichtakzeptanz wird die alte Konfiguration \mathbf{r}^N beibehalten.

4. Benutze die aus 3. resultierende Konfiguration \mathbf{r}_i^N (unabhängig davon, ob es sich um eine neue Konfiguration handelt oder nicht) zum Mitteln von $V(\mathbf{r}_i^N)$,
 $\langle V \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V(\mathbf{r}_i^N) \rightarrow$ Gehe zu 1.

Wiederhole insgesamt $(M - 1)$ mal ...

Für gewöhnlich startet man eine Ensemblesimulation aus einer Gitterkonfiguration. Man läßt die Simulation solange laufen bis sich das System equilibriert hat und repräsentative Mikrozustände, die z.B. einer fluiden Phase entsprechen, erreicht hat. Dies kann man an der Stabilisierung der Energiewerte und anderer Observablen beurteilen. Die Akzeptanzrate für die Teilchen-*moves* läßt sich durch die Wahl der maximalen Schrittweite beeinflussen, innerhalb derer sich die Schrittweite $|\Delta\mathbf{r}|$ bewegt. Praktisch wird dazu in jedem Zyklus des Algorithmus eine maximale Schrittweite r_{max} mit einem kartesischen Zufallsvektor \mathbf{z} multipliziert dessen zufällig generierte Komponenten sich gleichverteilt im Intervall $-1 < z_x, z_y, z_z < +1$ befinden, $\Delta\mathbf{r} = r_{\text{max}}\mathbf{z}$. Es ist praktisch

diese Schrittweite während der Equilibrierung zu variieren, um eine gewünschte Akzeptanzrate zu erzielen bevor die Produktionsphase der Simulation beginnt. Empirisch wird häufig eine Akzeptanzrate von 50% angestrebt [144], um schnell zu einem stabilen Ergebnis für die Observablen zu konvergieren. Dieser Wert kann zwar nicht in jedem Fall erreicht werden, man erhält jedoch trotzdem korrekte Ergebnisse. Beim Testen eines Teilchenversatzes genügt es auch nur den Teil der gesamten Wechselwirkungsenergie zu berechnen der das versetzte Teilchen tangiert, da die Wechselwirkungen der anderen Teilchen untereinander davon nicht betroffen sind. Dies spart erheblichen Rechenaufwand. Um jedoch numerische Drift durch die ständige Addition kleiner Energiewerte zu vermeiden, ist es im allgemeinen sinnvoll gelegentlich die Gesamtenergie vollständig zu bestimmen. Das Akzeptanzkriterium $\min\left(1, \exp\left\{-\beta\left[V(\mathbf{r}'^N) - V(\mathbf{r}^N)\right]\right\}\right)$ wird praktisch durch einen Vergleich mit einer gleichverteilten Zufallszahl $0 < z < 1$ umgesetzt, d.h. die Bedingung $z < \exp\left\{-\beta\left[V(\mathbf{r}'^N) - V(\mathbf{r}^N)\right]\right\}$ führt zur Akzeptanz. Ist die Bedingung nicht erfüllt, so bleibt die alte Konfiguration bestehen. Sowohl im Falle der Akzeptanz als auch im Falle der Ablehnung bleibt die jeweilig resultierende Konfiguration die Basis für den i -ten Summanden in der Mittelwertsbildung. Mehrfachzählungen sind daher möglich und auch nötig, damit der Algorithmus die *sampling*-dichte π gewährleisten kann. Der Metropolis-Hastings-Algorithmus erzeugt somit repräsentative Mikrozustände, die so häufig auftreten, wie es ihrem Boltzmannngewicht bzw. der Wahrscheinlichkeit $P(\mathbf{r}^N)$ entspricht, und die daher praktisch lediglich arithmetisch gemittelt werden müssen.

5.3.2 Isobar-isothermes-Ensemble

Für die Simulationen mit Argon wurde das Isobar-isotherme Ensemble, auch NpT -Ensemble genannt, verwendet. Auf die Beweggründe dafür und worin die praktischen Nachteile des NVT -Ensembles liegen wird in Abschnitt 5.6.2 eingegangen. Im NpT -Ensemble sind die Teilchenzahl N , der Druck p sowie die Temperatur T die kennzeichnenden festen Randbedingungen. Das korrespondierende Volumen stellt sich im Rahmen einer Simulationsrechnung erst ein. Bei der Simulation des NpT -Ensembles sind neben Teilchenverrückungen, *particle moves*, auch Volumenänderungen, *volume moves*, erforderlich. Das Metropolis-Schema verändert sich dahingehend, daß bei jeder Wiederholung zufällig entschieden wird, ob eine Teilchenverrückung oder ein *volume move* erfolgen soll. Dies, sowie auch das Verhältnis von *particle moves* und *volume moves*, kann praktisch durch den Vergleich mit einer Zufallszahl erfolgen. Fällt das Los auf die Teilchenverrückung, so verläuft der Algorithmus, wie schon zuvor beim

NVT -Ensemble. Für den Fall des *volume moves* wird das Volumen analog der Teilchenverrückung zufällig im Rahmen einer maximalen Volumenänderung vergrößert oder auch verkleinert. Da dabei sämtliche Teilchenpositionen entsprechend skaliert werden, wird in reduzierten Längeneinheiten gerechnet, $\mathbf{s}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{L}$. L bezeichnet die Kantenlänge der kubischen Simulationsbox. Nur wo es nötig ist wird mit absoluten Längenmaßen gerechnet. So werden beispielsweise bei der Berechnung der Wechselwirkungspotentiale die Längen entreduziert. Das Metropolis-Schema sieht nun folgendermaßen aus [145]:

1. Entscheide: Entweder zufälliger *particle move* oder zufälliger *volume move*. Berechne aktuelle Energie $V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V})$, $\mathbf{s}_i = \frac{\mathbf{r}_i}{L}$.
2. Zufälliger *particle move*: Siehe Schema für NVT -Ensemble.
Volume move: Neues Volumen $\mathcal{V}'(\mathbf{s}^N) = \mathcal{V}(\mathbf{s}^N) + \Delta\mathcal{V}$. Berechne neue Energie $V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V}')$.
3. Akzeptiere den *move* von $V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V})$ nach $V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V}')$ mit der Wahrscheinlichkeit [145]

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \min \left(1, \exp \left\{ -\beta \left[V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V}') - V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V}) + P(\mathcal{V}' - \mathcal{V}) - NT \ln(\mathcal{V}'/\mathcal{V}) \right] \right\} \right) .$$

4. Benutze die aus 3. resultierende Konfiguration $(\mathbf{s}^N, \mathcal{V})$ (unabhängig davon, ob es sich um eine neue Konfiguration handelt oder nicht) zum Mitteln von $V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V})$, $\langle V \rangle \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V}) \longrightarrow$ Gehe zu 1.

Wiederhole insgesamt $(M - 1)$ mal ...

Das Akzeptanzkriterium für den *volume move* erfolgt in der Praxis wieder durch den Vergleich mit einer gleichverteilten Zufallszahl $0 < z < 1$,

$$z < \exp \left\{ -\beta \left[V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V}') - V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V}) + P(\mathcal{V}' - \mathcal{V}) - NT \ln(\mathcal{V}'/\mathcal{V}) \right] \right\} . \quad (5.13)$$

Diese Kriterium vereinfacht sich im Falle der Teilchenverrückung auf den bekannten Ausdruck $z < \exp -\beta[V(\mathbf{s}'^N, \mathcal{V}) - V(\mathbf{s}^N, \mathcal{V})]$. Eine Anpassung der Akzeptanzrate der *volume moves* ist, analog zur Akzeptanzrate der Teilchenverrückungen durch eine passende Wahl der maximalen Volumenänderung möglich.

5.4 Grundlagen der molekularen Vielteilchensimulation

Sowohl bei der statistischen Monte-Carlo-Vielteilchen Simulation, als auch der molekulardynamischen Simulation, müssen einige Annahmen gemacht und Randbedingungen gesetzt werden. Dies liegt schlicht in den Grenzen der rechentechnischen Umsetzbarkeit begründet. Bereits Rechnungen mit Teilchenanzahlen im drei- bis vierstelligen Bereich stellen sehr hohe Anforderungen an die Rechentechnik. So wachsen im extremsten Fall für ein N -Teilchensystem die Rechenzeiten für die Berechnung von Paarwechselwirkungen nahezu quadratisch mit der Teilchenzahl an, $\propto N(N-1)/2$, und für die Berechnung von Dreikörperwechselwirkungen beinahe kubisch, $\propto N(N-1)(N-2)/6$. Daher können nur Simulationen mit vergleichsweise wenigen Teilchen praktisch durchgeführt werden. So besitzt beispielsweise die kubische Simulationsbox mit 500 Argonatomen im flüssigen Phasengebiet Kantenlängen L im Bereich von rund 20 Å bis 50 Å. Würde man eine Simulationsbox mit festen Wänden simulieren, so stießen die Teilchen häufiger mit den Wänden zusammen als untereinander. Um Grenzflächeneffekte zu vermeiden und sinnvolle Ergebnisse für die Volumenphase zu generieren, werden daher in der Regel periodische Randbedingungen, die *minimum image convention* sowie ein Abschneideradius bzw. *cutoff*-Radius eingeführt.

5.4.1 Periodische Randbedingungen

Die periodischen Randbedingungen bewirken, daß die Simulationszelle in allen Raumrichtungen von unendlich vielen Abbildern ihrer selbst umgeben ist. Praktisch spiegelt sich das einerseits bei der Bewegung bzw. dem Versatz von Teilchen wieder, andererseits bei der Berechnung von Wechselwirkungsenergien oder Kräften zwischen einem Teilchen und den es umgebenden Teilchen. Im Rahmen eines Monte-Carlo-Teilchen-*moves* oder auch der Translationsbewegung eines Teilchens in der molekulardynamischen Simulation kann es dazu kommen, daß sich ein Teilchen aus der Simulationsbox herausbewegt. Da aber gedanklich auf der der Austrittsseite gegenüberliegenden Seite der Simulationsbox sich ein fiktives Abbild der Zelle befindet, tritt gleichzeitig aus jener fiktiven Zelle das sich aus der Simulationsbox bewegende Teilchen wieder in die Simulationsbox ein.

5.4.2 *Minimum image convention*

Bei der Bestimmung der Wechselwirkungsenergie eines Teilchens mit den es umgebenden Teilchen würde, bedingt durch die periodischen Randbedingungen ein Teilchen mit unendlich vielen virtuellen Abbildern seiner selbst interagieren können. Eine solche Korrelation kann zu Artefakten in der Simulation und deren Ergebnissen führen. Die *minimum image convention* diktiert deshalb, daß kein Teilchen mit Abbildern seiner selbst wechselwirken darf. Ebenso darf ein Teilchen maximal einmal mit einem anderen Teilchen oder ggf. dessen nächstgelegenen virtuellen Abbild interagieren.

5.4.3 Abschneideradius

Aus der Anwendung der *minimum image convention* ergibt sich bereits, daß ein Teilchen i praktisch nur Wechselwirkungen mit solchen Teilchen j um es herum verspürt, welche sich innerhalb der Grenzen mit den Ausmaßen einer virtuellen Simulationsbox befinden, in deren Zentrum sich das Teilchen i befindet. Dieses Wechselwirkungsvolumen ist jedoch kubisch und bevorzugt Wechselwirkungen entlang seiner Raumdiagonalen gegenüber denen in anderen Raumrichtungen. Um diese Wichtung zu vermeiden, definiert man einen Abschneideradius, dessen Länge maximal der halben Boxlänge L entsprechen darf. Der Abschneideradius spannt somit ein sphärisches Wechselwirkungsvolumen um jedes Teilchen herum auf. Er kann auch kleiner als die halbe Boxlänge sein, was Rechenzeiteinsparungen bewirkt, jedoch zu Einbußen in der Ergebnisqualität führen kann. Der *Potential-cutoff* führt zur Vernachlässigung weiterreichender Wechselwirkungsbeiträge. Dies kann durch eine Abschneidekorrektur der Wechselwirkungsenergie kompensiert werden. Die geschilderte Betrachtungsweise betrifft die paarweisen Wechselwirkungen. Die Handhabung von Abschneideradien für ein Trimer im Falle der Dreikörperwechselwirkungen können auf unterschiedliche Weisen gehandhabt werden. Details zur Abschneidekorrektur sowie den Dreikörperabschneideradien werden in Abschnitt 5.5.4 beschrieben.

5.5 Wechselwirkungspotentiale

Die Wechselwirkungsenergie eines Systems aus N Teilchen kann auf verschiedene Arten beschrieben werden. Der einfachste Ansatz ist die Annahme eines paarweise additiven

Verhaltens, d.h.

$$V_N = \sum_{i < j} V_{ij} . \quad (5.14)$$

Ein weitverbreiteter Ansatz in der molekularen Simulation ist die Verwendung von effektiven Paarpotentialen. Dies sind meistens vergleichsweise simple Potentiale. Häufig, jedoch nicht ausschließlich, kommen beispielsweise Potentiale vom Mie-Typ,

$$V(r) = \left(\frac{n}{n-m}\right) \left(\frac{n}{m}\right)^{m/(n-m)} \epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^n - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^m \right], \quad (5.15)$$

und insbesondere dessen (m=12)-(n=6)-Variante, die als Lennard-Jones-Potential bekannt ist, zur Anwendung,

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] . \quad (5.16)$$

Dabei entspricht ϵ der Potentialtiefe und σ dem sog. Stoßdurchmesser. Die vier bzw. zwei Parameter lassen nur eine beschränkte Flexibilität der Potentialform zu. Die Potentialfunktionen können prinzipiell die Wechselwirkung zwischen einem Wechselwirkungszentrum eines Moleküls mit einem eines zweiten Moleküls beschreiben. Über Simulationsrechnungen werden die Potentialparameter in der Regel an experimentelle Daten angepasst. Die korrekte Wiedergabe von thermophysikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Dichte, von Phasengleichgewichtsdaten oder Transporteigenschaften, ist dabei oftmals das Ziel. Durch die Anpassung an Daten von dichten Phasen beschreiben die effektiven Potentiale implizit auch Mehrkörpereffekte. Dieses Vorgehen führt meistens jedoch nur zu mäßigen Ergebnissen außerhalb der Zustandsbereiche an welche die Potentialfunktionen angepasst wurden. So können qualitative Phänomene zwar beschrieben werden, häufig ist jedoch die Quantität der Vorhersage von thermodynamischen Zustandsgrößen und Transporteigenschaften außerhalb des Anpassungsbereiches nicht zufriedenstellend. Dem gegenüber stehen die reinen Paarpotentiale, die die reine Zweikörperwechselwirkung beschreiben. Mit ihnen kann man verlässliche thermophysikalische Eigenschaften für die verdünnten Gasphase vorher-sagen. Beispiele dafür sind die Arbeiten zu Distickstoffmonoxid und Ethylenoxid in den Kapiteln 3 und 4. Will man ausgehend von reinen Zweikörperwechselwirkungen dichtere Phasen beschreiben, so muss man mindestens nichtadditive Dreikörperwechselwirkungen berücksichtigen,

$$V_N = \sum_{i < j} V_{ij} + \sum_{i < j < k} \Delta V_{ijk} + \dots . \quad (5.17)$$

Die nichtadditive Dreikörperwechselwirkungsenergie ΔV_{ijk} entspricht der Differenz zwischen der tatsächlichen Energie eines Trimeres und der Summe der drei reinen Paarpotentialbeiträge,

$$\Delta V_{ijk} = V_{ijk} - V_{ij} - V_{ik} - V_{jk}. \quad (5.18)$$

5.5.1 Zweikörperpotential

Für die Simulationen von Argon wurde das *ab initio*-Paarpotential von Jäger *et al.* [134] genutzt. Die Potentialfunktion ist vergleichsweise simpel, da sie, bedingt durch die spärlich symmetrische Natur der Argonatome, nur vom Abstand R zweier Atome abhängt. Sie hat die Gestalt

$$V_{12}(R) = A \exp(a_1 R + a_2 R^2 + a_{-1} R^{-1} + a_{-2} R^{-2}) - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{R^{2n}} \left[1 - \exp(-bR) \sum_{k=0}^{2n} \frac{(bR)^k}{k!} \right]. \quad (5.19)$$

Die Funktion ist gekennzeichnet durch einen Exponentialterm, der den stark repulsiven, kernnahen Bereich beschreibt sowie einen Summenterm, welcher die langreichweitigen Dispersionskräfte repräsentiert. Die Dispersionsterme werden dabei durch einen Dämpfungsterm bei kleinen Abständen unterdrückt. Für die praktische Implementierung im Programmcode wurde die Potentialfunktion analysiert und es wurden zwei Annahmen getroffen. Für Abstände $R < 2,5 \text{ \AA}$ wird der Wert der Potentialfunktion auf $+\infty$ festgesetzt, was einem harten Kernvolumen entspricht. Dies ist notwendig, da Jäger *et al.* keine Wechselwirkungsenergien unterhalb dieser Schwelle berechnet haben und Extrapolation zu kleineren Abständen unphysikalisches Verhalten zeigen kann. Die zweite Annahme ist, daß die Potentialfunktion bei Abständen $R > 8 \text{ \AA}$ auf den reinen, ungedämpften Dispersionsterm vereinfacht werden kann,

$$V_{12}(R > 8 \text{ \AA}) = - \sum_{n=3}^8 \frac{C_{2n}}{R^{2n}}. \quad (5.20)$$

Eine genaue Analyse der Potentialterme ergab, daß oberhalb von 8 \AA der repulsive Exponentialterm praktisch keinen Beitrag mehr leistet und die Dämpfungsfunktion den Wert eins erreicht hat. So liefert beim Abstand von 8 \AA die vollständige Potentialfunktion nach Gl. (5.19) den Wert $-1,909916 \text{ K}$, die vereinfachte Form nach Gleichung (5.20) den Wert $-1,909992 \text{ K}$ und bereits bei 14 \AA unterscheiden sich die Werte innerhalb der numerischen 64 bit-Genauigkeit nicht mehr.

5.5.2 Nichtadditive Dreikörperpotentiale

Bei den Simulationen kamen zwei verschiedene nichtadditive Dreikörperpotentiale zum Einsatz, zum einen das *ab initio*-Potential von Jäger *et al.* [67] und zum anderen ein Axilrod-Teller-Muto-(ATM)-Potential. Während das *ab initio*-Potential mit 56 Parametern sehr hochparametrig und vergleichsweise komplex ist, besitzt das ATM-Potential nur einen einzigen Parameter. Da der Rechenaufwand der Simulationen maßgeblich von den Dreikörperberechnungen dominiert wird, war es von großem Interesse die Qualität der Ergebnisse beider Potentiale zu studieren und miteinander zu vergleichen.

Nichtadditives Axilrod-Teller-Muto-Dreikörperpotential

Das ATM-Potential ist der führende Term der Störungsentwicklung dritter Ordnung der Dispersionswechselwirkungen. Es wurde 1943 unabhängig von Axilrod und Teller [146] sowie von Muto [147] abgeleitet. Das ATM-Potential besitzt die Gestalt

$$\Delta V_{123}(R_{12}, R_{13}, R_{23}) = \frac{C_{\text{AT}}}{R_{12}^3 R_{13}^3 R_{23}^3} (1 + 3 \cos \theta_1 \cos \theta_2 \cos \theta_3) , \quad (5.21)$$

wobei θ_1 , θ_2 und θ_3 die Innenwinkel des durch das Trimer gebildeten Dreiecks sind. Mithilfe des Cosinus-Satzes können die Winkelterme in Gleichung (5.21) eliminiert werden und das Potential in reiner Abhängigkeit von den drei Abständen für die Verwendung im Programmcode formuliert werden,

$$\begin{aligned} \Delta V_{123}(R_{12}, R_{13}, R_{23}) = & \frac{C_{\text{AT}}}{R_{12}^3 R_{13}^3 R_{23}^3} \\ & \times \left(1 + \frac{3}{8} \frac{(R_{12}^2 + R_{13}^2 - R_{23}^2)(R_{12}^2 + R_{23}^2 - R_{13}^2)(R_{13}^2 + R_{23}^2 - R_{12}^2)}{R_{12}^2 R_{13}^2 R_{23}^2} \right). \end{aligned} \quad (5.22)$$

Der Wert für $C_{\text{AT}} = 531112 \text{K}\text{\AA}^9$ wurde Jäger *et al.* [67] folgend einer Arbeit von Sadus und Prausnitz [148] entnommen.

Nichtadditives *ab initio*-Dreikörperpotential

Das *ab initio*-Potential von Jäger *et al.* [67] besteht aus einem Exponentialterm und einem Dispersionsterm, $\Delta V_{123} = \Delta V_{\text{exp}} + \Delta V_{\text{disp}}$. Der Exponentialterm

$$\begin{aligned} \Delta V_{\text{exp}}(R_{12}, R_{13}, R_{23}) = & \sum_{\substack{k_1+k_2+k_3 \leq 6 \\ 0 \leq k_1 \leq k_2 \leq k_3}} A_{k_1 k_2 k_3} \exp[\alpha_{k_1 k_2 k_3} (R_{12} + R_{13} + R_{23})] \\ & \times \mathfrak{P}[P_{k_1}(\cos \theta_1) P_{k_2}(\cos \theta_2) P_{k_3}(\cos \theta_3)] \end{aligned} \quad (5.23)$$

besteht aus dem Produkt eines Exponentialterms mit den Permutationen der Legendre-Polynome k -ter Ordnung, welche die Cosinus der Innenwinkel des durch das Trimer gebildeten Dreiecks als Argument beinhalten. Die Permutationen sind nötig, um die Invarianz der Potentialfunktion bezüglich der Nummerierung der drei Atome zu gewährleisten.

Die langreichweitigen Wechselwirkungen werden durch die gedämpfte Störungsentwicklung dritter Ordnung der Dispersionswechselwirkungen beschrieben,

$$\Delta V_{\text{disp}}(R_{12}, R_{13}, R_{23}) = \sum_{\substack{l_1, l_2, l_3=1 \\ l_1+l_2+l_3 \leq 6}}^3 D(\beta_{l_1 l_2 l_3}, R_{12}, R_{13}, R_{23}) W_{l_1 l_2 l_3} Z_{l_1 l_2 l_3}. \quad (5.24)$$

Der führende Dispersionsterm mit $(l_1 l_2 l_3) = (111)$ ist beispielsweise der Tripel-Dipol-Term $W_{111}^{(3)}$, welcher in Verbindung mit den Faktor $Z_{111}^{(3)}$ dem ATM-Potential entspricht. Die weiteren Winkelfunktionen geben Jäger *et al.* im Zusatzmaterial ihrer Arbeit an. Die Dämpfungsfunktion ist definiert als

$$D(\beta_{l_1 l_2 l_3}, R_{12}, R_{13}, R_{23}) = D(\beta_{l_1 l_2 l_3}, R_{12}) D(\beta_{l_1 l_2 l_3}, R_{13}) D(\beta_{l_1 l_2 l_3}, R_{23}), \quad (5.25)$$

mit

$$D(\beta_{l_1 l_2 l_3}, R_{ij}) = 1 - e^{-\beta_{l_1 l_2 l_3} R_{ij}} \sum_{n=0}^{n_{l_1 l_2 l_3}} \frac{(\beta_{l_1 l_2 l_3} R_{ij})^n}{n!}. \quad (5.26)$$

Für weitere Details zur Potentialfunktion sei hier auf die Veröffentlichung von Jäger *et al.* [67] verwiesen.

Obwohl es auch andere hochgenaue nichtadditive *ab initio*-Paar- [149] und Dreikörperpotentiale [150] in der Literatur gibt, wurden die Potentiale von Jäger *et al.* [67] gewählt. Der Beweggrund dafür lag darin, daß Jäger mit diesen Potentialen bereits die zweiten bis siebten Virialkoeffizienten der Virialzustandsgleichung für Argon in seiner Arbeit bestimmt hatte. Da sowohl die Virialgleichung als auch die Monte-Carlo-Simulation des NpT -Ensembles auf demselben statistisch-thermodynamischen Fundament aufbauen, war ein Vergleich mit den Werten der Virialgleichung als Konsistenzprüfung naheliegend. Weiterhin stellte Jäger neue Vergleichswerte für die vom Verfasser generierten Simulationsergebnisse bereit.

5.5.3 Quantenkorrektur

Quanteneffekte wurden, wie schon bei den Arbeiten zu Distickstoffmonoxid und Ethylenoxid, für das Paarpotential berücksichtigt. Für Argon nimmt das effektive Paarpo-

tential nach Feynman und Hibbs die Form

$$V_{12,\text{QFH}}(R, T) = V_{12}(R) + \frac{\hbar^2}{12mk_{\text{B}}T} \left(\frac{\partial^2 V_{12}}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \frac{\partial V_{12}}{\partial R} \right) \quad (5.27)$$

an. Quantenkorrekturen für den nichtadditiven Dreikörperanteil der Wechselwirkungen wurden nicht berücksichtigt, da der Beitrag der Paarwechselwirkungen zur Quantenkorrektur dominiert.

5.5.4 Abschneidekorrekturen

Zweikörperkorrekturen

Die Begrenzung der Wechselwirkungsreichweite in der molekularen Simulation durch die Einführung eines Abschneideradius R_{cut} ist eine notwendige Randbedingung. Praktisch entspricht dies einer Stufenfunktion in der Potentialfunktion an dieser Stelle, in der Regel auf einen Wert von Null, $V_{12}(R > R_{\text{cut}}) = 0$. Dadurch bleiben jedoch die Beiträge der langreichweitigen Wechselwirkungen unberücksichtigt. Dieser Fehler kann durch die Wahl eines möglichst großen Wertes für den Abschneideradius verringert werden, jedoch wächst dadurch auch der Rechenaufwand erheblich, da die entsprechenden Summationen in den Berechnungen über deutlich mehr Teilchen erfolgen müssen, vgl. Gleichungen (5.14) und (5.17). Für die paarweise additiven Wechselwirkungen bzw. das Paarpotential lässt sich eine Abschneidekorrektur für den vernachlässigten Wechselwirkungsenergieanteil vergleichsweise einfach berechnen,

$$V_{\text{Paar}} = \sum_i \sum_{j>i} V_{ij} + V_{\text{kor}} , \quad (5.28)$$

$$V_{\text{kor}} = 2\pi N \rho_N \int_{R_{\text{cut}}}^{\infty} V(R) g_2(R) R^2 dR . \quad (5.29)$$

Hierin bezeichnet ρ_N die Teilchenzahldichte und $g_2(R)$ die radiale Paarverteilungsfunktion. Üblicherweise wird $g_2(R) \approx 1$ angenommen, da die Paarverteilungsfunktion für ausreichend große R gegen eins konvergiert. Für die Implementierung im Programmcode wurde der Integralausdruck in Gleichung (5.29) numerisch für das Paarpotential von Jäger *et al.* bei verschiedenen Abstände $5 \text{ \AA} \leq R_{\text{cut}} \leq 50 \text{ \AA}$ gelöst und die Ergebnisse an ein einfaches Polynom angepasst, um eine schnelle Berechnung der Abschneidekorrektur während der Simulationsrechnungen zu gewährleisten. Gleichung (5.29) wird somit zu

$$V_{\text{kor}}(R_{\text{cut}}) = 2\pi N \rho_N \left(\frac{A}{R_{\text{cut}}^7} + \frac{B}{R_{\text{cut}}^5} + \frac{C}{R_{\text{cut}}^3} + \frac{D}{R_{\text{cut}}} \right) . \quad (5.30)$$

Für $R_{\text{cut}} > 50 \text{ \AA}$ werden die Beiträge der Abschneidekorrektur vernachlässigbar klein und wurden bei den Simulationsrechnungen nicht berücksichtigt. Der Simulationscode ermöglicht es Berechnungen sowohl klassisch als auch mit der Quantenkorrektur für das Paarpotential durchzuführen. Daher wurde das Integral aus Gleichung (5.29) zunächst für das Paarpotential nach Gleichung (5.19) evaluiert und anschließend in Verbindung mit der Quantenkorrektur entsprechend Gleichung (5.27). Die resultierenden Parameter für Gleichung (5.30) lauten $A=-3414354,10$; $B=-674560,239$; $C=-147395,653$ und $D=-0,328592749$ für den klassischen Fall. Im Falle der Quantenkorrektur kommt additiv ein Beitrag zum klassischen Fall mit $A=-24407112,7$; $B=-2939895,17$; $C=+2769,01980$ und $D=-4,36219002$ hinzu.

Dreikörperkorrekturen

Den Randbedingungen folgend, unterliegen auch die Dreikörperpotentiale einem *cut-off*. In der Literatur findet man unterschiedliche Herangehensweisen. Einige Autoren, wie beispielsweise Sadus *et al.*, vernachlässigen die Korrektur der langreichweitigen Dreikörpereffekte vollständig [151–153]. Bei Leonhard und Deiters [138] wird eine Korrektur nur für den Fall durchgeführt, daß alle drei Abstände einer Dreiteilchenkonfiguration größer als $R_{\text{cut},3K}$ sind. Nach Anta und Lomba [154] kann die Dreikörperabschneidekorrektur nach

$$\Delta V_{123,\text{korr}} = \frac{4\pi^2 N \rho^2}{3} \int_0^\infty \int_0^\infty \int_{-1}^1 V_{123}(r_{12}, r_{13}, x) g_3(R_{12}, R_{13}, x) r_{12}^2 r_{13}^2 dr_{12} dr_{13} dx \quad (5.31)$$

bestimmt werden, wobei $x = (r_{12}^2 + r_{13}^2 - r_{23}^2)/(2r_{12}r_{13})$ ist und g_3 die Dreiteilchenverteilungsfunktion. Die Bestimmung des Integrals in Gleichung (5.31) muss unter der Zwangsbedingung erfolgen, daß mindestens einer von drei Abständen größer als $R_{\text{cut},3K}$ ist. Problematisch ist hierbei, daß die für die Zweikörperabschneidekorrektur getätigte Näherung mit $g_2 \approx 1$ im allgemeinen nicht auf g_3 übertragbar ist. Insbesondere Trimerkonfigurationen bei denen nur ein oder zwei Abstände größer als der Dreikörperabschneideradius sind können Konstellationen enthalten bei denen ein Abstand sehr klein ist und g_3 deutlich von eins abweichen kann. Jäger [155] nutzt daher eine Erweiterung von Kirkwoods Superpositionsnäherung nach Referenzen 11 und 23 in Referenz [154] für eine Näherung von g_3 ,

$$g_3(R_{12}, R_{13}, R_{23}) \approx g_2(R_{12})g_2(R_{13})g_2(R_{23}) \exp[-\Delta V_{123}(R_{12}, R_{13}, R_{23})/k_B T] , \quad (5.32)$$

$$g_2(r) \approx \exp[-V_{12}(R)/k_B T] . \quad (5.33)$$

Verfolgt man hingegen den Ansatz von Leonhard und Deiters [138], daß alle Abstände größer als der Dreikörperabschneideradius sind, so vereinfacht sich das Integral mit der dann bessere Näherung $g_3 = 1$.

Eine Abschneidekorrektur für die beiden nichtadditiven Dreikörperpotentiale wurden im Rahmen der eigenen Arbeiten zu Argon nicht implementiert. Stattdessen wurde der Dreikörperabschneideradius so groß wie möglich gewählt.

Die Abschneideradien, sowohl für die Zweikörper- als auch für die Dreikörperwechselwirkung, wurden nicht absolut definiert, sondern in Bruchteilen der Simulationsboxlänge. Dies ist sinnvoll, da während der Simulationsrechnungen das Volumen und mit ihm die absoluten Abstände fluktuieren. In allen Simulationsrechnungen war $R_{\text{cut}} = 1/2 \cdot L$ und ggf. $R_{\text{cut},3K} = 1/2 \cdot L$, außer bei den Rechnungen mit dem nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotential. Hier musste aus Rechenkapazitätsgründen $R_{\text{cut}} = 3/8 \cdot L$ gewählt werden. Der Effekt der Größe des Dreikörperabschneideradius wurde im Rahmen einer Konvergenzstudie untersucht, um den Abschneidefehler sinnvoll abzuschätzen. Näheres dazu in Abschnitt 5.6.4.

5.6 Simulation und Ergebnisse

Mittels des erstellten Computercodes zur Simulation von Argon im NpT -Ensemble wurden sechzig Zustandspunkte in der Gasphase, der flüssigen Phase sowie im überkritischen Gebiet zwischen 100 K und 700 K bei Drücken von 0,1 MPa bis 1000 MPa entlang von sechs Isothermen simuliert. Die Intervalle in Druck und Temperatur decken oberhalb von 100 K das vollständige fluiden Gebiet im Gültigkeitsbereich der Referenzzustandsgleichung für Argon von Tegeler *et al.* [136] ab. Die ausgewählten Isothermen folgen der Auswahl von Jäger *et al.*, für welche sie Zustandsdaten der Gasphase und des überkritischen Gebietes mit der Virialzustandsgleichung bestimmten. Die betrachteten Isothermen liegen bei 100 K, 146 K, der kritischen Temperatur von 150,7 K sowie den überkritischen Temperaturen von 200 K, 340 K und 700 K. Die Drücke reichen von 0,1 MPa bis kurz vor die Schmelzlinie, jedoch maximal bis 1000 MPa.

5.6.1 Simulationsablauf

Nach zahlreichen Testsimulationen zur Untersuchung der rechentechnischen Möglichkeiten sowie Konvergenzstudien der Ergebnisse in Abhängigkeit von der simulierten Teilchenzahl N , erwiesen sich 500 Argonatome als völlig ausreichend, um selbst die

dichten fluiden Zustandspunkte gut zu beschreiben. Bereits deutlich weniger Teilchen lieferten in vielen Fällen mit ausschließlich Paarpotentialen bereits konvergente Werte in den beobachteten Werten der Dichte und der Wechselwirkungsenergie pro Teilchen. Die korrekte Funktionsfähigkeit des Programms wurde zunächst getestet, indem die 500 Teilchen auf einem kubisch flächenzentrierten Gitter angeordnet wurden, welches die Simulationszelle bei einer kleinen, gasähnlichen Startdichte von 1 kg/m^3 vollständig ausfüllte. Das Programm startet zunächst mit einer Equilibrierung, bei der in jedem Zyklus entweder ein Monte-Carlo-*particle move* oder *volume move* durchgeführt wird. Da eine Teilchenverrückung rechentechnisch den geringsten Aufwand mit sich bringt, wird eine solche im Mittel in 499 von 500 Zyklen ausgeführt. In einem von fünfhundert Fällen hingegen wird ein *volume move* versucht. Ob ein *particle move* oder ein *volume move* durchgeführt wird, wird zu Beginn jedes Zyklus durch Vergleich mit einer Zufallszahl $0 < z < 1$ nach dem Kriterium $z < 1/N$ für den *volume move* entschieden. Es gibt kein falsches Verhältnis der beiden Arten von *moves*, jedoch kosten *volume moves* sehr viel Rechenzeit, da immer sämtliche Wechselwirkungen neu berechnet werden müssen. Beim *particle move* hingegen müssen höchstens $N - 1$ Wechselwirkungen des versetzten Teilchens mit allen anderen Teilchen bestimmt werden, sofern diese nicht durch Abschneidekriterien bereits entfallen. Die Anzahl der *volume moves* zu reduzieren ist ein bewährtes Verfahren [145], auch wurde in den eigenen Arbeiten festgestellt, daß sich das System mit verringertem Auftreten von *volume moves* deutlich ruhiger verhält, was insbesondere bei der Equilibrierung Vorteile bringt. Die Momentanwerte sowie die laufenden Durchschnittswerte von Dichte und Energie pro Teilchen wurden numerisch und graphisch ausgewertet, um zu entscheiden, ob die Equilibrierung erfolgreich war und wieviele Schritte bzw. Zyklen dazu im betrachteten Zustandspunkt nötig sind. Ausgiebige Literaturrecherchen und zahlreiche selbstentwickelte Ansätze führten zu keinem zuverlässigen automatischen Equilibrierungskriterium, weshalb die Entscheidung für jeden Zustandspunkt individuell getroffen wurde. Abbildung 5.6.1 zeigt beispielhaft eine Startkonfiguration nach der Programminitialisierung und den Zustand nach der Equilibrierung. Während der Equilibrierung wurden weiterhin die Akzeptanzrate der *particle moves* alle 10.000 Zyklen und die der *volume moves* alle 100.000 Zyklen bewertet, um die maximalen Schrittweiten so zu verändern, daß möglichst Akzeptanzraten von 50% erreicht wurden. Dies ist bei besonders kleinen Dichten jedoch nicht immer möglich. Die neue maximale Schrittweite ergibt sich nach dem empirischen Schema $\Delta_{\text{neu}} = 0,5 \cdot \Delta_{\text{alt}} + \Delta_{\text{alt}} \cdot a$, wobei Δ verallgemeinert für die maximale Längenänderung oder die maximale Volumenänderung steht und a die aktuelle Ak-

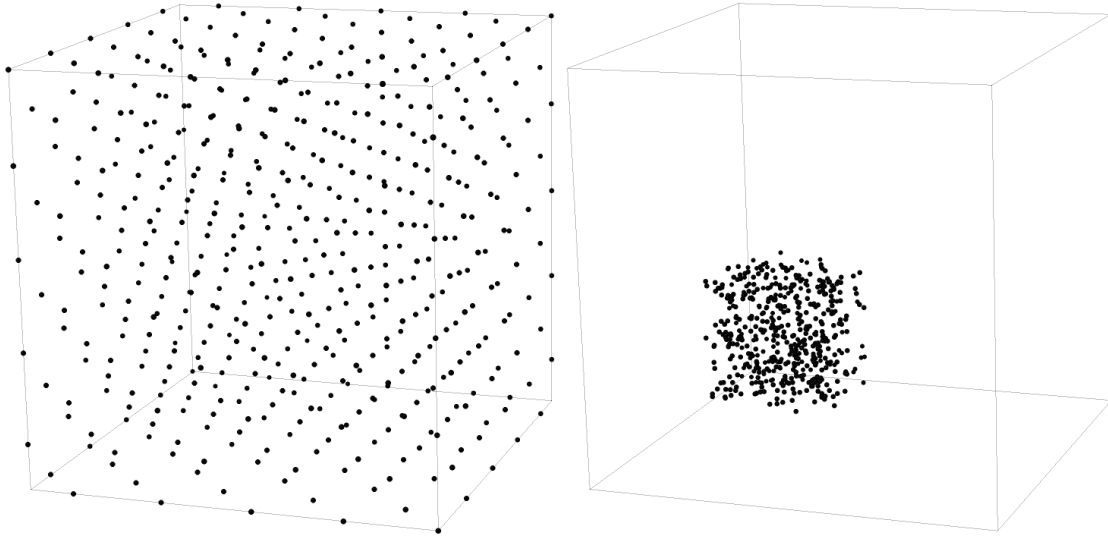


Abbildung 5.1: Beispiel einer Startkonfiguration von 500 Argonatomen im kubisch flächenzentrierten Gitter (links) und ein Zustand nach erfolgreicher Equilibrierung. Die Anordnung der Atome ist charakteristisch für ein Fluid, das Volumen ist deutlich verkleinert.

zeptanzrate $0 < a < 1$ bezeichnet.

Nachdem die sichere Funktionsweise gewährleistet worden war, wurde aufgrund begrenzter Großrechnerzeiten von max. 96 Stunden je Rechnung die Equilibrierungszeit verringert, indem als Startkonfiguration eine repräsentative Teilchenanordnung aus der fluiden Phase einer erfolgreichen Simulation entnommen wurde. Weiterhin wurde die erwartete Dichte aus der Zustandsgleichung [136] für jeden Zustandspunkt vorgegeben und die Startanordnung so skaliert, daß sie dieser Dichte entsprach. Dennoch waren in jedem Fall bis zu 500.000 Equilibrierungszyklen nötig, deren Anzahl sicherheitshalber verdoppelt wurde. Zum Ende der Equilibrierung hin finden auch keine Veränderungen der maximalen Schrittweiten mehr statt, da diese unveränderlich sein müssen, um während der Produktionsphase ein ordnungsgemäßes Ablaufen des Metropolis-Hastings-Algorithmus zu gewährleisten. Insgesamt wurden 60 Zustandspunkte jeweils in vier Szenarien betrachtet, um die Einflüsse der Quantenkorrektur sowie der beiden unterschiedlichen Dreikörperpotentiale zu untersuchen. In jedem Szenario liegen jedem einzelnen Zustandspunkt $1,28 \times 10^9$ Produktionszyklen zugrunde. Ein Zyklus bedeutet, daß entweder ein Teilchenversatz oder eine Volumenveränderung versucht wurde. Die Produktionszyklen für einen Zustandspunkt wurden in 16 bis 80 Einzelsimulationen aufgeteilt, um innerhalb der Rechenzeitbeschränkungen durchgeführt werden zu können. Dabei wurde der Zufallszahlengenerator für jede zu einem Zustandspunkt

gehörende Einzelrechnung anders initialisiert, da sonst jede Teilrechnung identisch wäre. Vor jeder einzelnen der Simulationsrechnungen fand eine Equilibrierung von einer Million Schritten statt. Die vier Szenarien unterscheiden sich wie folgt:

1. Nur Paarpotential, 16 Läufe mit je 80 Mio. Produktionszyklen.
2. Paarpotential mit Quantenkorrekturen, 16 Läufe mit je 80 Mio. Produktionszyklen.
3. Wie 2., zusätzlich nichtadditives Dreikörper-ATM-Potential, 32 Läufe mit je 40 Mio. Produktionszyklen.
4. Wie 2., zusätzlich nichtadditives *ab initio*-Dreikörperpotential, 80 Läufe mit je 16 Mio. Produktionszyklen.

In allen vier Fällen war der Paarpotentialabschneideradius auf den maximal zulässigen Wert einer halben Boxlänge gesetzt, $R_{\text{cut}} = 1/2 \cdot L$. Für Fall 3 konnte der Dreikörperabschneideradius ebenfalls mit $R_{\text{cut},3K} = 1/2 \cdot L$ gewählt werden. Fall 4 ließ sich jedoch nur noch mit einer Reduzierung auf $R_{\text{cut},3K} = 3/8 \cdot L$ rechentechnisch bewältigen. Der Effekt der Verringerung des Dreikörperabschneideradius wurde mit analogen Rechnungen vom Typ des 3. Szenarios mit dem ATM-Potential untersucht und abgeschätzt. Näheres dazu ist in Abschnitt 5.6.4 beschrieben.

Die summarische Rechenzeit für einen Zustandspunkt mit 1,28 Mrd. Schritten lag für Szenario 1 und 2 bei rund 50 Stunden. Fall 3, der Dreikörperwechselwirkungen durch das ATM-Potential berücksichtigt, benötigte bereits rund 2800 Stunden, und Fall 4 mit dem *ab initio*-Dreikörperpotential ca. 7100 Stunden. Für die 60 Zustandspunkte in allen 4 Fällen ergab sich eine Gesamt-CPU-Zeit von rund 600.000 Stunden bzw. 68,5 Jahren.

5.6.2 NpT -Ensemble vs. NVT -Ensemble

Es bietet sich nach der Diskussion der algorithmischen Details an dieser Stelle an, die Ensemblewahl kurz zu beleuchten. Bei der Simulation im NpT -Ensemble ergibt sich bei Vorgabe des Druckes p und der Temperatur T die Dichte ρ unmittelbar aus dem sich während der Simulation einstellenden Volumen. In NVT -Ensemble-Simulationsrechnungen gibt man hingegen die Dichte und die Temperatur vor. Die dritte thermische Zustandsgröße, hier der Druck p , folgt jedoch nicht unmittelbar aus

der Rechnung. Hier bedient man sich, wie auch in der molekulardynamischen Simulation, des Virialtheorems,

$$p\mathcal{V} = Nk_{\text{B}}T - \frac{1}{3} \sum_i \left\langle \mathbf{r}_i \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}_i} \right\rangle. \quad (5.34)$$

Der zweite Term der rechten Seite der Gleichung (5.34) ist das sogenannte Virial. Dafür müssen in der Simulation sämtliche ersten Ableitungen des gesamten Wechselwirkungspotentials, d.h. der Paarpotentiale, der nichtadditiven Dreikörperpotentiale sowie der Quantenkorrektur, nach dem Ort bestimmt werden. Dies ist prinzipiell möglich, bedeutet jedoch auch einen erhöhten Programmier- und Rechenaufwand. Durch eine geschickte Programmierung könnten Simulationen im NVT -Ensemble möglicherweise durchaus effizient sein. Einerseits besitzen die Ableitungen der Potentialfunktionen ähnliche Terme wie das Potential selbst und könnten sinnvoll zusammengefasst werden. Andererseits finden keine *volume moves* statt, die die Berechnung *aller* Wechselwirkungen erfordern. Die programmiertechnische Umsetzung des NpT -Ensembles ist letztlich jedoch unkomplizierter und übersichtlicher.

5.6.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Rechnungen für die Massendichte wurden den Werten der Referenzzustandsgleichung von Tegeler *et al.* [136] gegenübergestellt. Auf einen direkten Vergleich mit experimentellen Werten wurde verzichtet. Die Referenzzustandsgleichung dient als direkter Bezug zur Beschreibung von Abweichungen und dient in Abbildungen als Nulllinie. Die Simulationsrechnungen wurden wie beschrieben durchgeführt und anschließend aus den Ergebnissen der Teilrechnungen die Mittelwerte der Massendichte sowie deren Standardabweichungen bestimmt. Als Maß der numerischen Unsicherheit werden die Standardunsicherheiten angegeben, $s_{\bar{x}} = s_x / \sqrt{M}$, wobei M die Anzahl der einzelnen Teilergebnisse ist. Die Standardunsicherheit entspricht in guter Näherung dem 68%-Vertrauensintervall¹.

In Tabelle C.1 sind die Ergebnisse für die Dichte, die Abweichung von der Referenzzustandsgleichung sowie die Standardunsicherheiten der Simulationsrechnungen aufgeführt. Ebenfalls finden sich dort die Ergebnisse der Virialgleichung bis zur siebten Ordnung von Jäger *et al.* in den relevanten Phasengebieten. Die Ergebnisse sind

¹Der Erweiterungsfaktor k der Student-Verteilung für das 68 %-Konfidenzintervall konvergiert für große M gegen 1. Für den 95% Vertrauensbereich multipliziert man die Standardunsicherheiten mit $k = 2,12$ für die Fälle 1 und 2, mit $k = 2,04$ für Fall 3 und mit $k = 1,99$ für Fall 4.

graphisch in den Abbildungen 5.2 bis 5.8 dargestellt. Darin ist die relative Abweichung $\Delta\rho = (\rho_{\text{calc}} - \rho_{\text{EOS}})/\rho_{\text{EOS}}$ der berechneten Dichtewerte ρ_{calc} aller vier Szenarien von den Dichtewerten der Referenzzustandsgleichung ρ_{EOS} über dem Druck p dargestellt. Die Standardunsicherheiten sind in allen vier Fällen als Fehlerbalken in den Abbildungen dargestellt, häufig jedoch kleiner als die Symbolgröße.

Betrachtet man die Abweichungen des höchsten Rechenniveaus, des Falles 4, der die Abschneidekorrektur und Quantenkorrekturen des Paarpotentials sowie das nicht-additive *ab initio*-Dreikörperpotential berücksichtigt, so bestechen die Ergebnisse fast ausnahmslos durch eine sehr gute Übereinstimmung mit der Referenzzustandsgleichung. Die berechneten Dichtemittelwerte liegen für die meisten Zustandspunkte innerhalb der angegebenen Unsicherheitsgrenzen der Referenzzustandsgleichung. Die Ausnahmen bilden die Zustandspunkte in unmittelbarer Nähe zur Gas-Flüssigkeits-Phasengrenze sowie in der Nähe des kritischen Punktes. Diese Zustandspunkte sind durch besonders große statistische Unsicherheiten gekennzeichnet. Die Ursache dafür liegt in der Natur der NpT -Ensemble-Simulation. Simuliert man beispielsweise sehr dicht oder direkt am Phasenübergang, so lassen sich im Extremfall über den Verlauf einer Simulationsrechnung Phasensprünge beobachten. Da sich nahe der Phasengrenze die chemischen Potentiale der Gasphase und der Flüssigphase annähern, gehorchen in guter Näherung die Mikrozustände beider Phasen den Ensemble-Randbedingungen. Eine solche Rechnung ist jedoch nicht verwertbar. Je dichter man sich in der Simulation Phasengrenzen annähert, desto unruhiger werden die Werte der Simulationsgrößen. Solange jedoch keine Phasensprünge auftreten, sind die Ergebnisse dieser Rechnungen in der Regel verwertbar. Die Bestimmung genauer Phasenübergangswerte müsste in Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen erfolgen, bei denen die Gasphase und die Flüssigphase gleichzeitig und mit Teilchenaustausch untereinander simuliert werden.

Die Dichtewerte des Szenarios 4 wurden desweiteren mit den Ergebnissen der Virialreihe von Jäger *et al.* verglichen. Die Übereinstimmung liegt in fast allen Fällen innerhalb des 68 %-Konfidenzintervalles, in jedem Falle jedoch im 95 %-Konfidenzintervall für die unterkritischen Isothermen bei 100 K und 146 K sowie die kritische Isotherme bei 150,7 K. Ein Vergleich der Werte bei Dichten über 400 kg/m^3 ist nicht mehr sinnvoll, da die Virialreihe mit nur sieben Virialkoeffizienten bei diesen und größeren Dichtewerten deutlich divergiert, vgl. Referenz [67]. Die Werte sind der Vollständigkeit halber dennoch aufgeführt. Exemplarisch sind in Tabelle C.1 auch Ergebnisse der Virialgleichung bei 100 K für die flüssige Phase angegeben. Die Abweichungen zur Zustandsgleichung liegen bei etwa 100%, was das Versagen der Virialzustandsgleichung

im flüssigen Phasengebiet demonstriert.

Im Szenario 3 findet das Ein-Parameter-ATM-Potential Verwendung. Langreichweitig verhält es sich sehr ähnlich dem nichtadditiven-*ab initio*-Dreikörperpotential mit 56 Parametern. Kurzreichweitig ist der Verlauf des ATM-Potentials dem des *ab initio*-Potentials sogar entgegengesetzt, vergleiche Abbildungen 1 und 2 in Referenz [67]. Dennoch liefert das ATM-Potential eine deutliche Verbesserung gegenüber der Verwendung reiner Paarpotentiale. Die mit dem ATM-Potential berechneten Dichtewerte, sofern abseits von Phasengrenzen, stimmen in allen Zustandspunkten innerhalb von $\pm 0,5\%$ mit den Werten der Referenzzustandsgleichung überein, häufig auch deutlich besser. Damit liegen die Dichtewerte jedoch oft noch außerhalb der Unsicherheiten der Referenzzustandsgleichung. Im allgemeinen neigen die ATM-Berechnungen dazu die Dichtewerte gegenüber den *ab initio*-Dreikörper-Berechnungen sowie auch im Vergleich mit der Referenzzustandsgleichung etwas zu überschätzen. Dies deckt sich mit dem Vergleich der Ergebnisse der Virialreihe unter Verwendung des ATM-Potentials gegenüber dem *ab initio*-Dreikörperpotential der Arbeit von Jäger *et al.* [67].

Eine wichtige Erkenntnis aus dem Vergleich der Ergebnisse von ATM-Potential und *ab initio*-Dreikörperpotential ist die, daß sofern die Anforderungen an die Genauigkeit weniger streng sind, man mit dem ATM-Potential sehr akzeptable Zustandswerte bestimmen kann. Ein weiterer Vorteil liegt in der vergleichsweise geringen Rechenzeit gegenüber hochparametrischen Dreikörperpotentialen. Insbesondere für größere Moleküle ist dies interessant, da hochgenaue Dreikörperpotentiale noch komplexer als das für Argon wären und dadurch der Rechenaufwand enorm steigen würde.

In den Szenarien 1 und 2 wird die Wechselwirkungsenergie alleine mit dem *ab initio*-Paarpotential bzw. zusätzlich mit der Quantenkorrektur zum Paarpotential berechnet. Unmittelbar erkennbar ist der signifikante Einfluss der Quantenkorrektur, ohne den selbst die Werte der Dichte für Szenario 4 in etwa um die Differenz zwischen den Szenarien 2 und 1 von der Referenzzustandsgleichung abweichen würden. Der Einfluss von Quanteneffekten nimmt zu höheren Temperaturen hin ab und konvergiert zu den klassischen Ergebnissen. Dieses Verhalten ist generell zu erwarten und spiegelt sich auch in der umgekehrten Proportionalität der Quantenkorrektur bezüglich der Temperatur in Gleichung (5.27) wider.

Die Verwendung von reinen Paarpotentialen für alle fluiden Phasengebiete ist offensichtlich ungeeignet. Zwar wird das Limit der verdünnte Gasphase korrekt beschrieben, was aber nichts über die Qualität des Potentials aussagt, da praktisch jedes beliebige Potential bei genügend großen Abständen das wechselwirkungsfreie Idealgas

beschreibt. Die Qualität von Paarpotentialen muss anhand von Zweikörpereigenschaften wie Transportgrößen oder dem zweiten Virialkoeffizienten erfolgen, vgl. Referenz [134] und Kapitel 3 und 4. Generell liefern die Paarpotentiale in den Szenarien 1 und 2 zu hohe Dichten, was im Umkehrschluß bedeutet, daß die Gesamtwechselwirkungsenergie zu attraktiv ist. Die nichtadditiven Dreikörperanteile in den Szenarien 3 und 4 hingegen sorgen für eine insgesamt leicht repulsivere Wechselwirkungsenergie. Hinzu sehr hohen Dichten verringert sich die Abweichung der Dichtewerte beim Einsatz der Paarpotentiale wieder. Dieses Verhalten ist plausibel, da bei höheren Dichten die repulsiven und betragsmäßig sehr hohen Bereiche der Paarpotentiale die Gesamtwechselwirkungsenergie dominieren. Um mit effektiven Paarpotentialen Resultate vergleichbarer Qualität zu erzielen, bedürfte es eines Ansatzes welcher temperaturabhängige und dichteabhängige Terme beinhaltet. Naheliegender ist die physikalisch begründete Aufspaltung in Zweikörperanteile und nichtadditive Mehrkörperanteile. Dies ist definitiv um Größenordnungen aufwendiger in der Rechenzeit, jedoch kann man Werte für thermodynamische Zustandsgrößen von einer Qualität erreichen, die es gestatten ganze Zustandsgleichungen *ab initio* zu erzeugen.

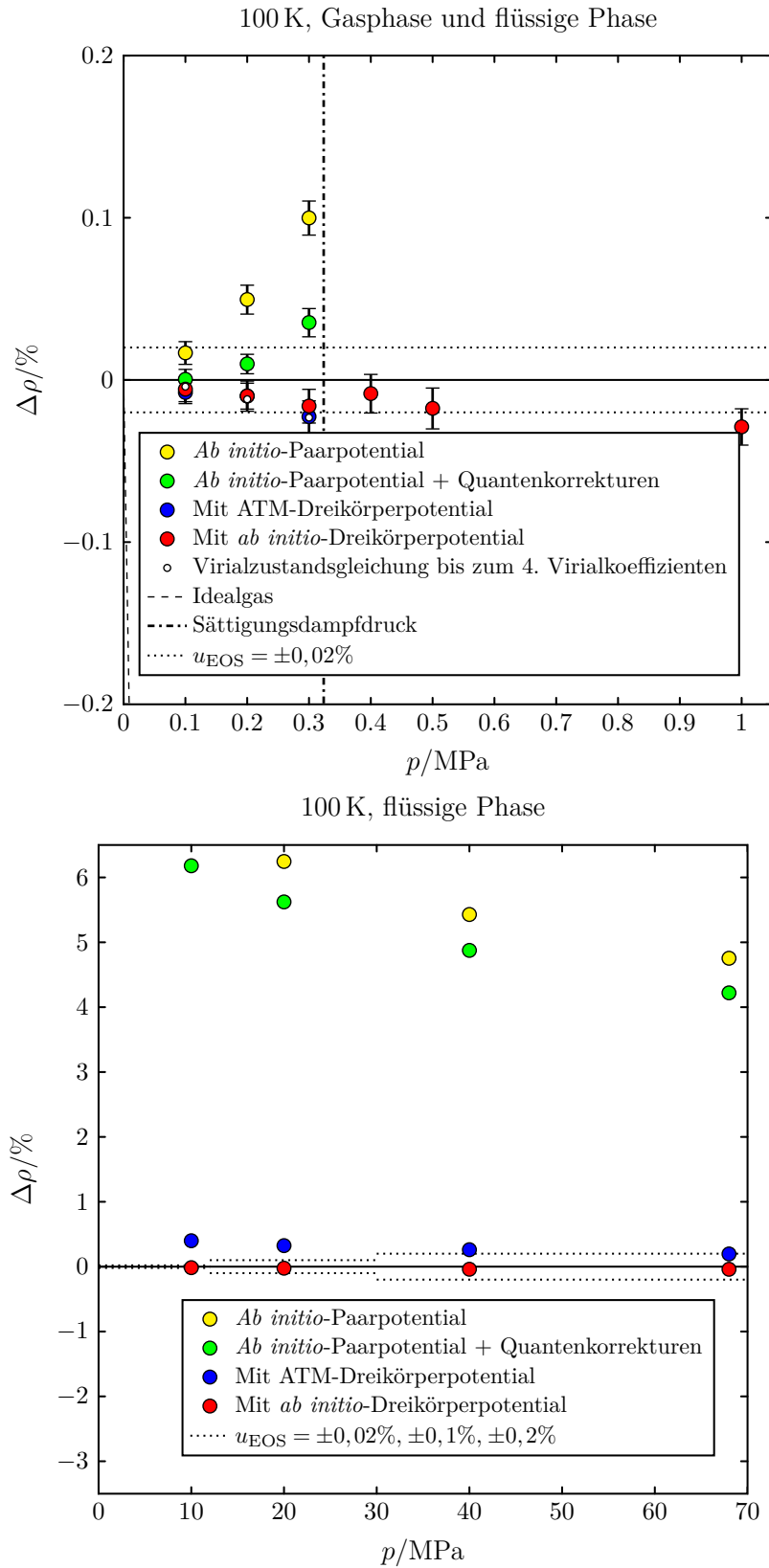


Abbildung 5.2: 100 K, Gas und flüssige Phase. Relative Abweichung der berechneten Dichtewerte aller vier Szenarien von der Referenzzustandsgleichung.

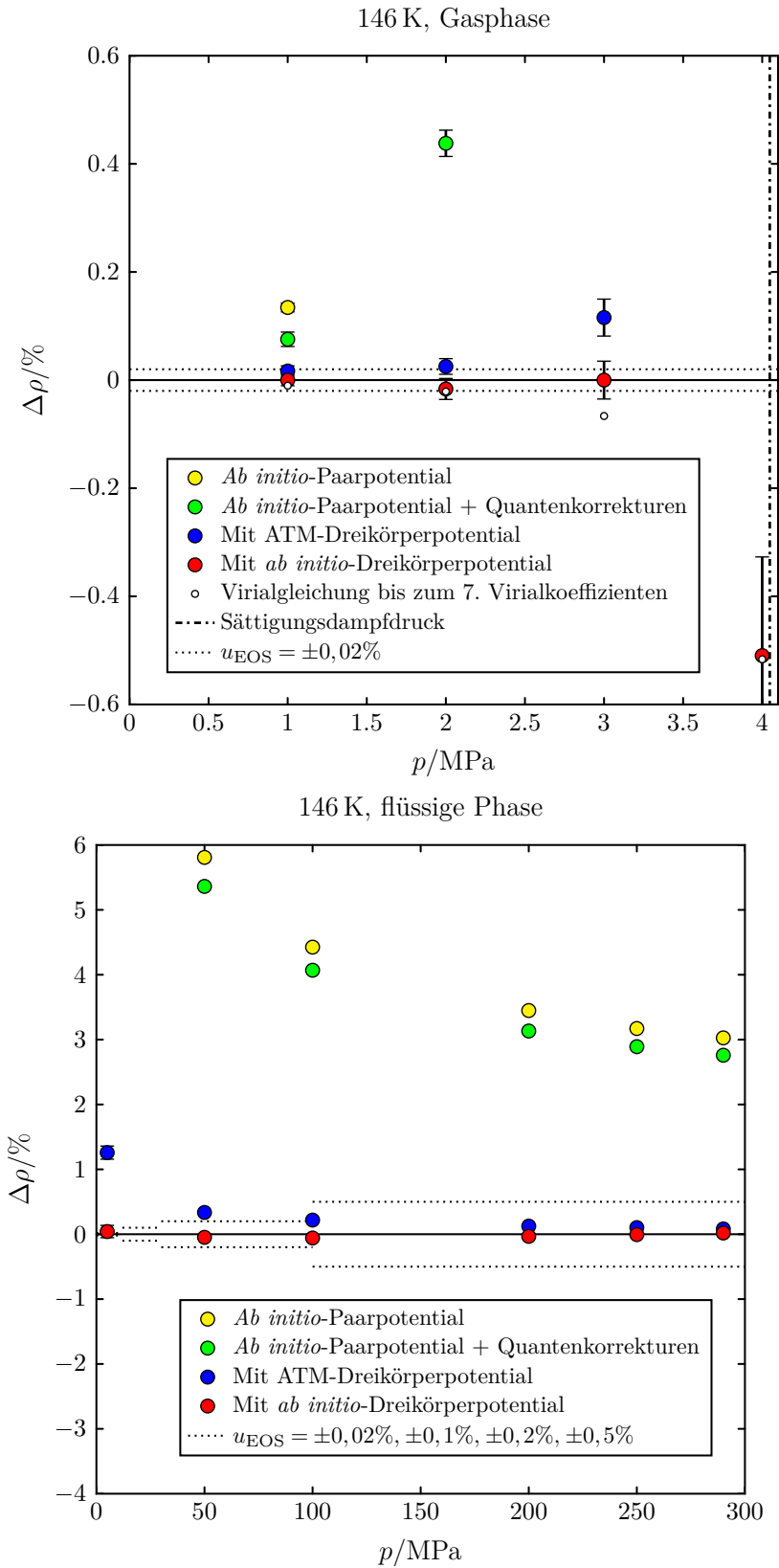


Abbildung 5.3: 146 K Gas und flüssige Phase. Relative Abweichung der berechneten Dichtewerte aller Szenarien von der Referenzzustandsgleichung.

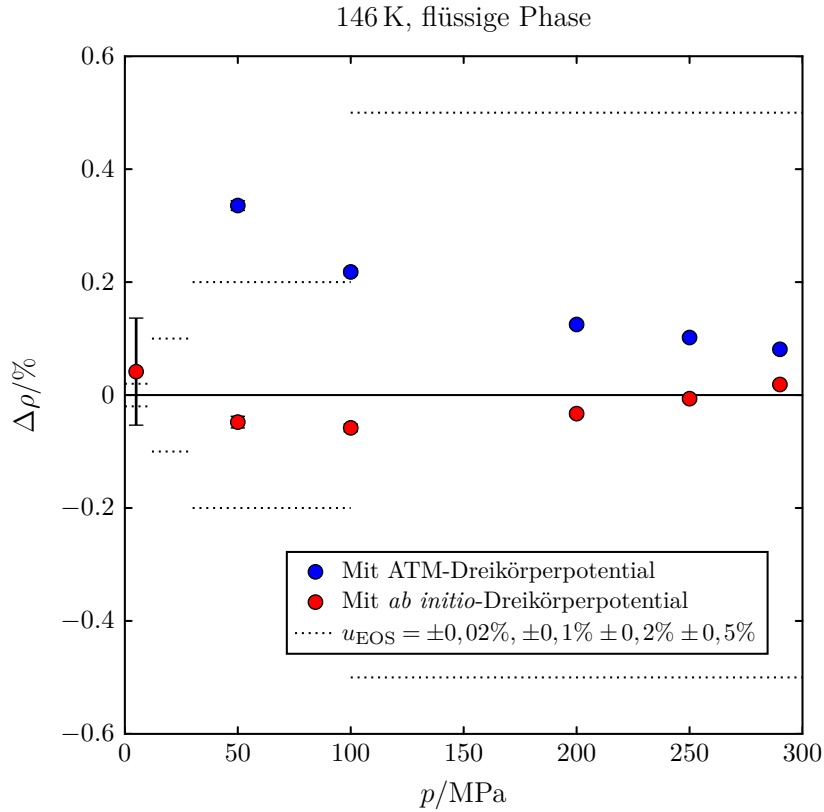


Abbildung 5.4: 146 K, flüssige Phase im vergrößerten Ausschnitt. Relative Abweichung der berechneten Dichte aller vier Szenarien von der Referenzzustandsgleichung. Der Wert bei 5 MPa in unmittelbarer Nähe des Sättigungsdampfdruckes ist durch eine vergleichsweise hohe statistische Unsicherheit gekennzeichnet.

5.6.4 Unsicherheiten

Bei den Berechnungen mit dem nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotential, Szenario 4, wurden mögliche Abstriche in der Genauigkeit der Ergebnisse aufgrund ansonsten nicht vertretbarer Rechenzeiten in Kauf genommen. Die Effekte der Begrenzung des Dreikörperabschneideradius auf $3/8$ der Boxlänge gegenüber der halben Boxlänge in allen anderen Simulationszenarien sollten daher quantifiziert werden. Zur Abschätzung der Fehler wurde deshalb das Kovergenzverhalten der Dichtewerte für Szenario 3, d.h. dem ATM-Potential, in Abhängigkeit vom Dreikörperabschneideradius untersucht. Die Ergebnisse für $r_{\text{cut},3\text{K}} = 1/2 \cdot L$ lagen bereits vor. Zusätzlich wurden Simulationen mit $r_{\text{cut},3\text{K}} = 2/8 \cdot L$ und $r_{\text{cut},3\text{K}} = 3/8 \cdot L$ für $T = 146 \text{ K}$ und höher durchgeführt, bei ansonsten gleichen Rand- und Startbedingungen. Die Ergebnisse dieser Simulationen sind in Tabelle C.2 aufgeführt. Die Abweichungen zu den Dichtewerten der Referenz-

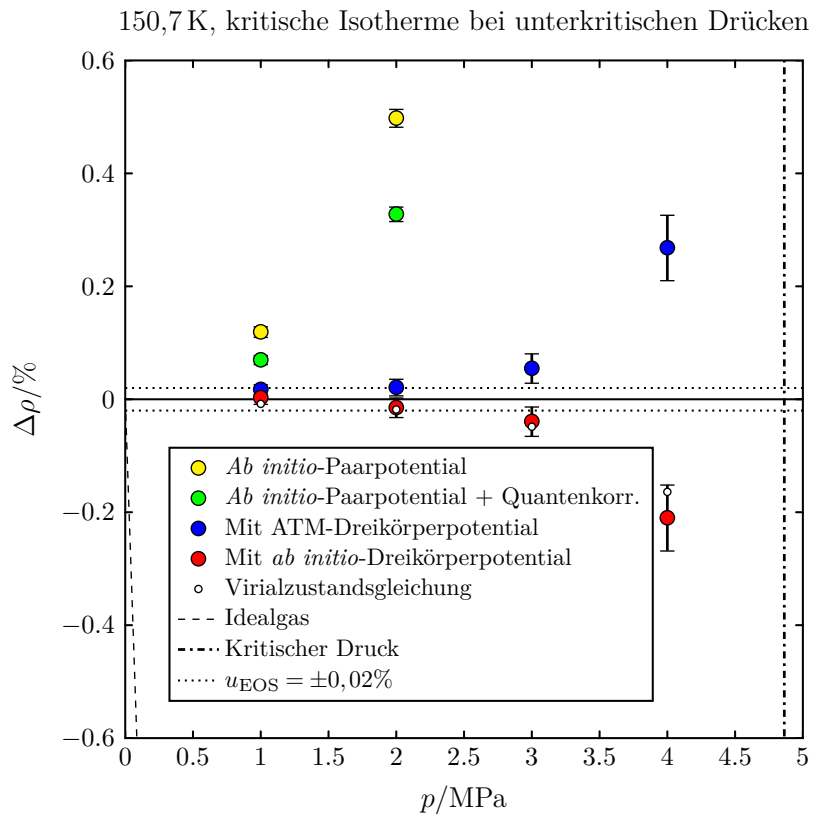
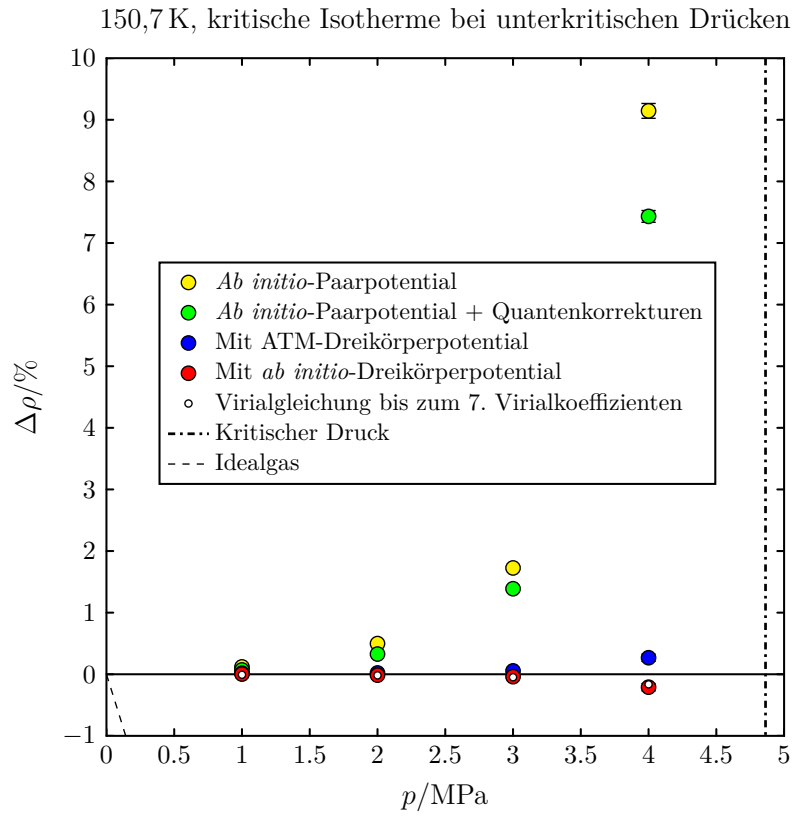


Abbildung 5.5: 150,7 K, kritische Isotherme bei unterkritischen Drücken. Übersicht (oben) und Ausschnitt (unten). Relative Abweichung der berechneten Dichte aller vier Szenarien von der Referenzzustandsgleichung.

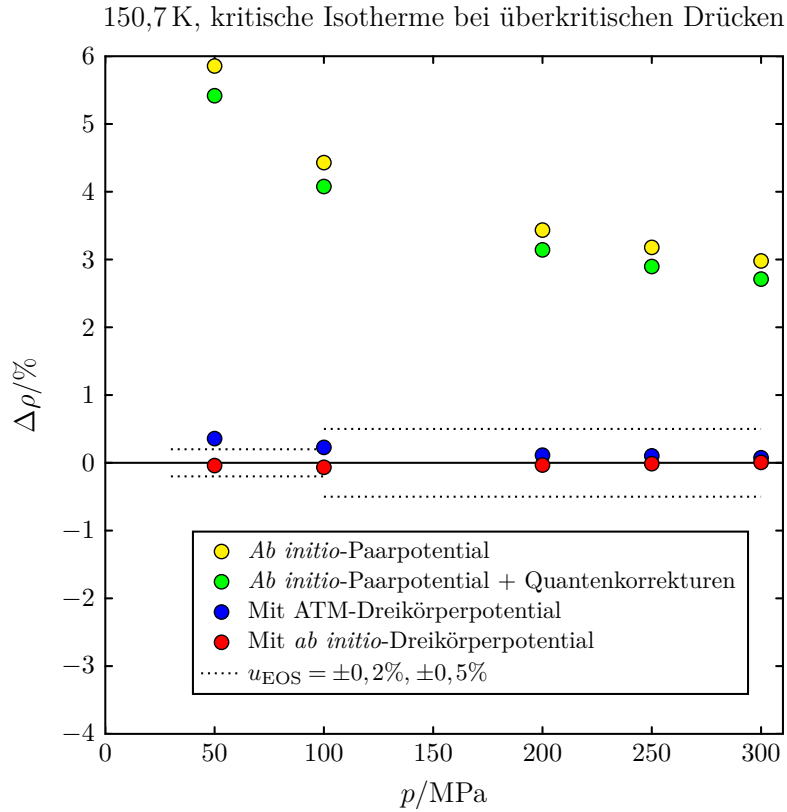


Abbildung 5.6: 150,7 K, kritische Isotherme bei überkritischen Drücken. Relative Abweichung der berechneten Dichte aller vier Szenarien von der Referenzzustandsgleichung.

zustandsgleichung sind in Abbildung 5.9 dargestellt. Diese Darstellung läßt jedoch keinen unmittelbaren Schluss auf das Konvergenzverhalten zu, weshalb die Ergebnisse in Tabelle C.2 genauer betrachtet werden sollen. Aus der Diskussion ausgenommen sind die Werte bei 4 MPa und 5 MPa bei 146 K sowie bei 5 MPa bei 150,7 K, die von den bereits diskutierten Phänomenen der Nähe zu Phasengrenzen betroffen sind. In den Dichtewerten für die Gasphase bei 146 K bzw. den unterkritischen Drücken bei 150,7 K zeichnet sich kein klarer Trend mit steigendem Dreikörperabschneideradius ab. Das ist auch nicht verwunderlich, da die Unterschiede in den Dichtewerten aller Abschneideradien, d.h. von zwei, drei und vier Achteln der Boxlänge, innerhalb der numerischen Standardunsicherheiten liegen. Bezugspunkt sollen dabei und im weiteren die Unsicherheiten der Rechnungen mit $r_{\text{cut},3K} = 1/2 \cdot L$ sein. Überträgt man diese Beobachtung auf das Szenario 4, so kann man davon ausgehen, daß dessen Dichtewerte ebenfalls innerhalb ihrer Standardunsicherheiten konvergiert sind. Das Verhalten ist auch plausibel, da vergleichsweise dünne Phasen vorliegen und eine halbe Boxlänge

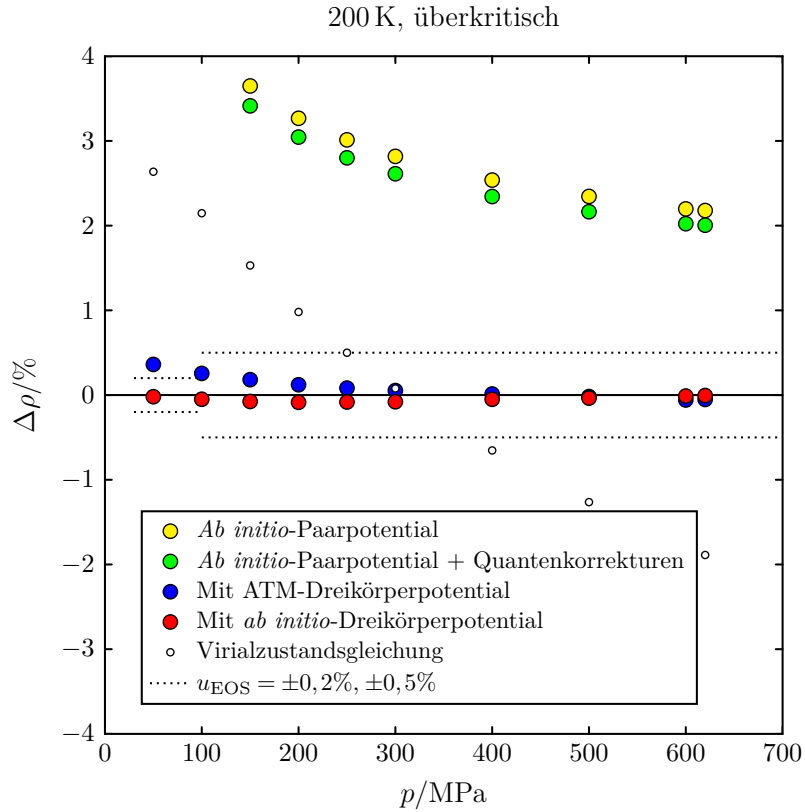


Abbildung 5.7: 200 K, überkritische Isotherme. Relative Abweichung der berechneten Dichte aller vier Szenarien von der Referenzzustandsgleichung.

einem hohen absoluten Abschneideradius entspricht und daher praktisch alle signifikanten Wechselwirkungsbeiträge erfasst werden.

Betrachtet man die Ergebnisse für das flüssige und das überkritische Gebiet, so lässt sich ein klar konvergenter Trend in den Dichtewerten feststellen. Die Differenzen in den Dichtewerten von $r_{\text{cut},3\text{K}} = 3/8 \cdot L$ zu $r_{\text{cut},3\text{K}} = 4/8 \cdot L$ betragen in allen Fällen rund ein Drittel bis zu einem Fünftel der Differenzen zwischen $r_{\text{cut},3\text{K}} = 3/8 \cdot L$ und $r_{\text{cut},3\text{K}} = 2/8 \cdot L$. Nimmt man an, daß man Simulationen mit mehr Teilchen durchführen würde, so daß Absolutwerte der Abschneideradien realisiert würden die dem Äquivalent von $r_{\text{cut},3\text{K}} = 5/8 \cdot L$ der 500-Teilchen-Rechnungen entsprächen, so kann man annehmen, daß sich der Trend in den Differenzen fortsetzen würde. Dies ist eine konservative Abschätzung, da die zusätzlichen Beiträge der nichtadditiven Wechselwirkungen in jedem Falle kleiner werden müssen, da das Dreikörperpotential langreichweitig gegen Null konvergiert und der Effekt auf die Dichte ebenfalls kleiner werden muss.

Die Werte bei $r_{\text{cut},3\text{K}} = 4/8 \cdot L$ sind praktisch konvergiert, da zusätzliche Beiträge zu den Dichtewerten von einem Drittel bis zu einem Fünftel der Differenzen zwischen

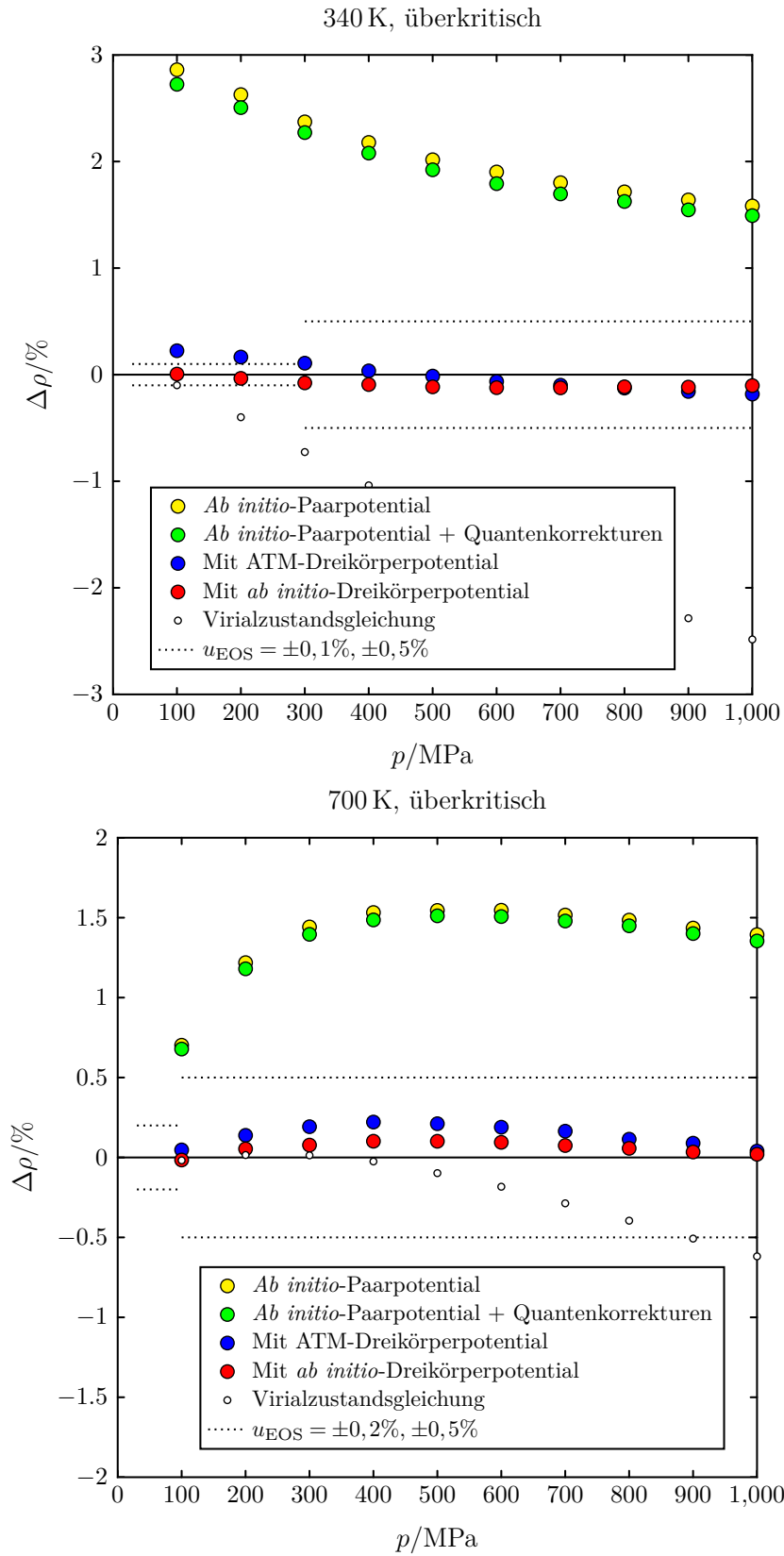


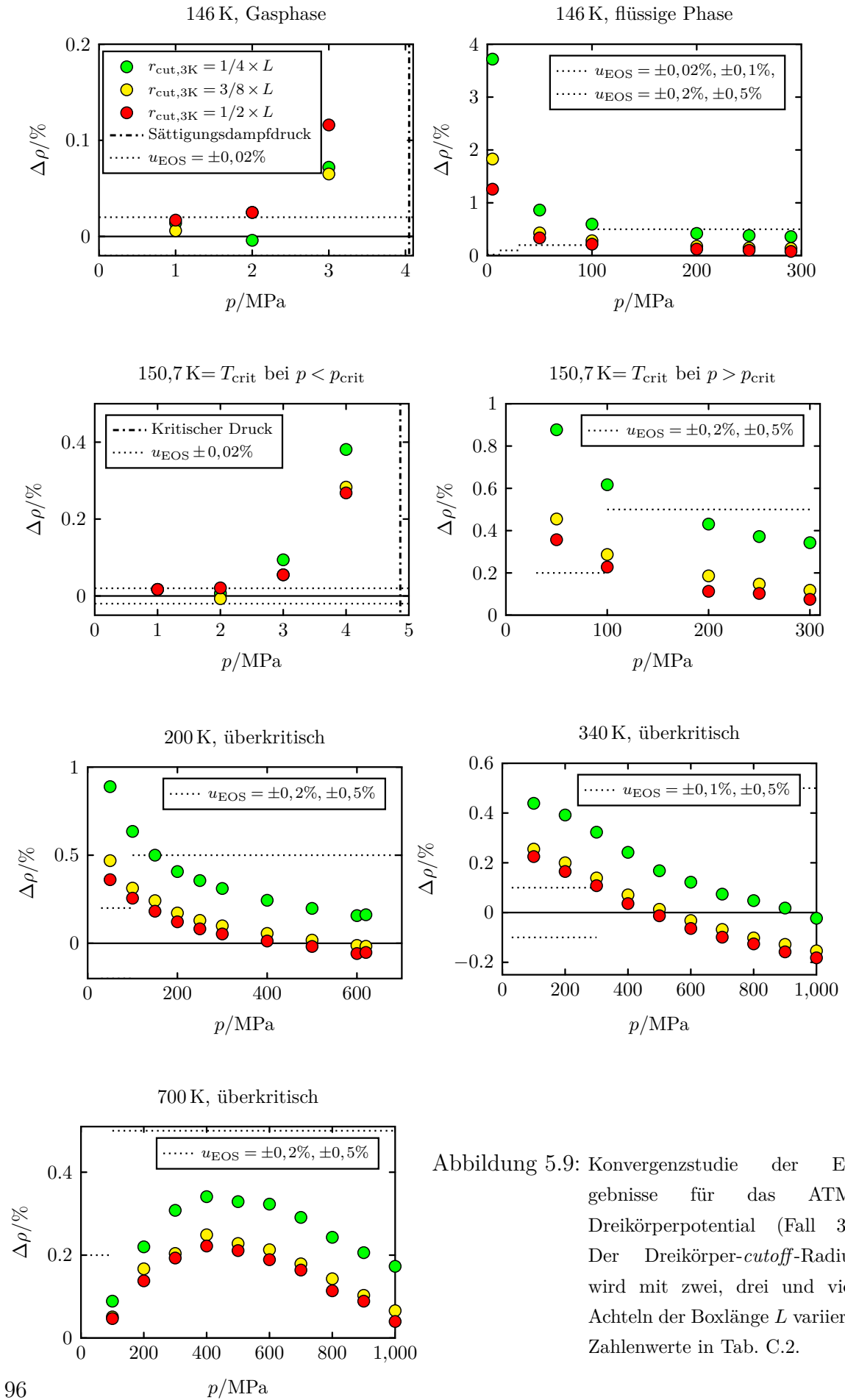
Abbildung 5.8: 340 K und 700 K, überkritische Isothermen. Relative Abweichungen der berechneten Dichte aller vier Szenarien von der Referenzzustandsgleichung.

$r_{\text{cut},3\text{K}} = 3/8 \cdot L$ und $r_{\text{cut},3\text{K}} = 4/8 \cdot L$ in der Größenordnung der Standardunsicherheit der Dichtewerte bei $r_{\text{cut},3\text{K}} = 4/8 L$ liegen, mit Sicherheit jedoch innerhalb der erweiterten Unsicherheit ($k = 2, 12$) mit 95 %-Konfidenz.

Die Differenzen der Dichtewerte der ATM-Simulationen zwischen $r_{\text{cut},3\text{K}} = 3/8 \cdot L$ und $r_{\text{cut},3\text{K}} = 4/8 \cdot L$ stellt daher eine konservative Abschätzung für die durch Konvergenzdefizite verursachten Dichtefehler der Simulationen von Szenario 4 dar. Diese Differenzen betragen rund 0,1 % der entsprechenden Dichtewerte der ATM-Simulationen, meistens jedoch noch deutlich weniger. Der Konvergenzfehler für die mit dem nicht-additiven *ab initio*-Dreikörperpotential berechneten Dichtewerte für das flüssige und überkritische Phasengebiet wird daher konservativ mit einer Unsicherheit von einem Promille bezüglich der berechneten Dichtewerte abgeschätzt, d.h. die Fehlerintervalle in den Abbildungen 5.2 bis 5.8 werden in etwa um $\pm 0,1 \%$ aufgeweitet. Testrechnungen mit 1000 Teilchen deuten auf ein noch besseres Konvergenzverhalten des nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotentials gegenüber dem ATM-Potential hin.

5.7 Zusammenfassung

Es wurde ein Computercode für die Simulation eines N -Teilchensystems von Argonatomen im NpT -Ensemble erstellt und die gewonnenen Werte der Massendichte mit der Referenzzustandsgleichung von Tegeler *et al.* [136] verglichen. Simuliert wurden insgesamt sechzig verschiedene Zustandspunkte, die sich über den gesamten fluiden Phasenbereich entlang zweier unterkritischer Isothermen, der kritischen Isotherme sowie dreier überkritischer Isothermen innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Referenzzustandsgleichung erstrecken. Erstmals wurde dabei ein hochgenaues *ab initio*-Paarpotential [134] in Verbindung mit einem nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotential [67] verwendet. Ebenfalls wurde ein nichtadditives Axilrod-Teller-Muto-(ATM)-Dreikörperpotential genutzt. Quantenkorrekturen nach Feynman und Hibbs sowie die Abschneidekorrektur für das Paarpotential wurden berücksichtigt. Die Effekte der Quantenkorrektur, der beiden Dreikörperpotentiale sowie das Konvergenzverhalten des Dreikörperabschneideradius auf die Werte der Massendichte wurden untersucht. Die Simulationsergebnisse zeigen deutlich, daß mittels der *ab initio*-Potentiale Zustandsdaten von einer Genauigkeit bestimmt werden können, die innerhalb der Unsicherheiten der Referenzzustandsdaten liegen. Dabei wurden mögliche Unsicherheiten durch den Dreikörperabschneideradius in den Dichtewerten des flüssigen und überkritischen Phasengebietes auf Basis einer Konvergenzstudie mit dem ATM-Potential konservativ mit $\pm 0,1 \%$ abgeschätzt.



Selbst die Verwendung des einparametrischen ATM-Potentials ist ein akzeptabler Kompromiss zwischen Rechenaufwand und Ergebnisgenauigkeit mit Abweichungen in den Dichtewerten von der Referenzzustandsgleichung von unter 0,5 %. Die Berücksichtigung von Quanteneffekten, insbesondere bei niedrigeren Temperaturen, ist nicht vernachlässigbar. Die Beiträge der Quantenkorrekturen beeinflussen die Dichtewerte bis zu rund einem Prozent. Die NpT -Ensemblesimulationen sind nicht gut geeignet Zustandsunkte sehr nahe der Gas-Flüssig-Phasengrenze oder in der Nähe des kritischen Punktes zu simulieren, dort neigen sie zu hohen statistischen Unsicherheiten und im Extremfall zu sprunghaften Phasenwechseln. Für die Beschreibung der Phasengrenzen sind Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulationen nötig. Ein Programmcode hierfür wurde bereits entwickelt [132, 156], jedoch noch nicht abschließend validiert, da unter anderem deutlich mehr Teilchen und somit Vielfache der NpT -Rechenzeiten erforderlich sind. Dies ist auch nicht Bestandteil dieser Arbeit. Es soll jedoch erwähnt sein, daß erste Ergebnisse ein vielversprechendes Bild zeichnen, daß auch hier die Nutzung reiner *ab initio*-Potentiale zu guten oder möglicherweise sehr guten Ergebnissen führen kann. Perspektivisch lässt sich die in diesem Kapitel vorgestellte Methodik auch auf Moleküle übertragen. Erste Ergebnisse zur Virialzustandsgleichung unter Nutzung eines *ab initio*-Paarpotentials und eines nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotentials wurden bereits von Hellmann [157] vorgestellt. Die Qualität der Ergebnisse für die Virialgleichung sollte sich in Monte-Carlo-Vielteilchensimulationen für dichte Phasengebiete analog zu den Ergebnissen für Argon widerspiegeln und damit den weiteren Weg für die Generierung von ganzen *ab initio*-Zustandsgleichungen einfacher molekularer Fluide ebnen.

6 Zusammenfassung

Im Focus der hier vorgestellten Arbeiten stand die Berechnung von genauen Werten thermophysikalischer Eigenschaften für die industriell relevanten Gase Lachgas (N_2O) und Ethylenoxid sowie von thermischen Zustandsdaten für Argon. Für N_2O und Ethylenoxid wurden mit der statistischen Thermodynamik unter Berücksichtigung von Quanteneffekten Werte für die zweiten Virialkoeffizienten berechnet und mithilfe der kinetischen Gastheorie Werte für die Scherviskosität und Wärmeleitfähigkeit für geringe Dichten ermittelt. Für Argon wurden statistisch-mechanische Vielteilchensimulationen durchgeführt, um genaue thermische Zustandsdaten für die dichte Gasphase, die flüssige Phase und das überkritische Gebiet in weiten Temperatur- und Druckintervallen zu bestimmen. Die für alle Berechnungen benötigten zwischenmolekularen Wechselwirkungspotentiale wurden für N_2O und Ethylenoxid mit quantenmechanischen *ab initio*-Methoden nach dem Supermolekülansatz ermittelt und für Argon dem Schrifttum entnommen.

Für N_2O und Ethylenoxid wurden genaue zwischenmolekulare Paarwechselwirkungsenergien mit quantenchemischen *coupled cluster*- und Møller-Plesset-Verfahren unter Verwendung von korrelationskonsistenten Basissätzen ermittelt und zum Limit des vollständigen Basissatzes extrapoliert. Systematisch wurden dabei Konfigurationen zweier Moleküle bei verschiedenen Abständen und gegenseitigen Orientierungen betrachtet und so die Potentialhyperflächen beider Substanzen abgetastet, woraus 2018 Wechselwirkungsenergien für N_2O und 10178 für Ethylenoxid resultierten. An die so bestimmten Wechselwirkungsenergien wurden hochparametrisierte analytische Mehrzentren-Potentialfunktionen angepasst mit fünf bzw. 19 Wechselwirkungscentren für ein Molekül. Mit diesen Paarpotentialfunktionen wurden thermophysikalische Zweikörpereigenschaften berechnet und damit gleichzeitig die Qualität der entwickelten Potentialfunktionen bewertet. Die berechneten Werte der thermophysikalischen Eigenschaften für N_2O und Ethylenoxid werden durch die besten experimentellen Daten aus der Literatur gestützt. Insbesondere für Ethylenoxid verbessern die theoretischen Werte die zuvor dürftige Datenlage erheblich. Für beide Stoffe ermöglichen die berechneten Wärmeleitfähigkeitsdaten eine Differenzierung zwischen verschiedenen

experimentellen Daten und eine neue Bewertung der bisher zur Verfügung stehenden Korrelationen. Während die Wärmeleitfähigkeitskorrelation für N_2O um 3 % bis 4 % abweicht, so weist jene für Ethylenoxid sogar Abweichungen bis in den zweistelligen Prozentbereich auf.

Für das wichtige Referenzfluid Argon wurden genaue thermische Zustandsdaten bei Temperaturen zwischen 100 K und 700 K bei Drücken zwischen 0,1 MPa und 1000 MPa bestimmt. Dafür wurde ein Monte-Carlo-Simulationscode entwickelt um Vielteilchensimulationen im NpT -Ensemble durchzuführen. Dabei wurde ein hochgenaues *ab initio*-Paarpotential in Verbindung mit einem nichtadditiven *ab initio*-Dreikörperpotential aus der Literatur verwendet. Desweiteren wurde der Einsatz eines einparametrischen Axilrod-Teller-Muto-Potentials zur Beschreibung der Dreikörpereffekte untersucht. Quanteneffekte wurden durch ein effektives Potential nach Feynman und Hibbs berücksichtigt. Die mit den *ab initio*-Potentialen berechneten Dichtewerte stimmen sehr gut mit der Referenzzustandsgleichung für Argon innerhalb der Unsicherheiten der Zustandsgleichung überein und weichen im allgemeinen nicht mehr als 0,1% von ihr ab. Lediglich die Werte in der Nähe der Phasengrenzen weisen methodenbedingt starke Unsicherheiten auf. Quanteneffekte haben einen entscheidenden Einfluß auf die Ergebnisse und dürfen nicht vernachlässigt werden. Bereits die Verwendung des einparametrischen Axilrod-Teller-Muto-Potentials liefert Dichtewerte mit einer Unsicherheit von 0,5 %. Perspektivisch läßt sich die in dieser Arbeit vorgestellte Methodik auch auf Moleküle übertragen. Die aktuelle Entwicklung von hochgenauen *ab initio*-Dreikörperpotentialen für kleine Moleküle ebnet den weiteren Weg für die Generierung von ganzen *ab initio*-Zustandsgleichungen molekularer Fluide. Dies wird mit Genauigkeiten möglich sein, wie sie bisher nur mit sehr aufwendigen experimentellen Methoden erreicht werden konnten.

A Anhang zu Distickstoffmonoxid

A.1 Parameter der Potentialfunktion für N₂O

Tabelle A.1: Parameter der Potentialfunktion für N₂O. Auszug aus dem elektronischen Zusatzmaterial [62] der Originalveröffentlichung [3].

The following table lists the potential parameters A_{ij} , α_{ij} , b_{ij} , $C6_{ij}$, and $C8_{ij}$. The pair interaction energy V_{ij} between sites i and j is given by:

$$V_{ij} = A_{ij} * \exp(-\alpha_{ij} * R_{ij}) - f6_{ij}(R_{ij}, b_{ij}) * C6_{ij} / R_{ij}^6 - f8_{ij}(R_{ij}, b_{ij}) * C8_{ij} / R_{ij}^8 + q_i * q_j / R_{ij}$$

R_{ij} is the distance between the two sites i and j . $f6$ and $f8$ are the damping functions by Tang and Toennies:

$$fn(R_{ij}, b_{ij}) = 1 - \exp(-b_{ij} * R_{ij}) * \sum(k=0, n) (b_{ij} * R_{ij})^k / k!$$

A_{ij} are in units of Kelvin, α_{ij} and b_{ij} in Angstrom⁽⁻¹⁾, $C6_{ij}$ in Kelvin*Angstrom⁶, and $C8_{ij}$ in Kelvin*Angstrom⁸. Hence the resulting interaction energy V_{ij} is in Kelvin.

i,j		A_{ij}	α_{ij}	b_{ij}	$C6_{ij}$	$C8_{ij}$
1,1		-0.295529600891E+07	0.205097074682E+01	0.243646319440E+01	-0.177015415243E+09	0.104217640636E+10
1,2	2,1	0.871694846073E+07	0.232096539286E+01	0.317403824133E+01	0.196895593012E+09	-0.127840879939E+10
1,3	3,1	0.122936445579E+08	0.218175229517E+01	0.275756502382E+01	-0.345688369728E+09	0.338780970464E+10
1,4	4,1	-0.126480802186E+08	0.251599007816E+01	0.251653147615E+01	0.499634956588E+09	-0.505016165480E+10
1,5	5,1	0.117015519291E+07	0.189121824677E+01	0.219570522147E+01	-0.125424464660E+09	0.145656314108E+10
1,6	6,1	0.852985586223E+07	0.262936335835E+01	0.194647091004E+01	-0.837402819684E+08	0.765650290264E+09
1,7	7,1	-0.473704110524E+07	0.253962307180E+01	0.254098512616E+01	0.526046713956E+08	-0.570834004188E+09
2,2		-0.166410850494E+08	0.267986895028E+01	0.267976378644E+01	-0.202995517123E+09	0.126179605972E+10
2,3	3,2	-0.125140984025E+08	0.303458293690E+01	0.308572142268E+01	0.271542122891E+09	-0.205899447248E+10
2,4	4,2	0.171233260952E+08	0.339329075067E+01	0.240359642271E+01	-0.383645750028E+09	0.324540135629E+10
2,5	5,2	0.317341626805E+07	0.211327230440E+01	0.260961005850E+01	0.348977454232E+08	-0.376470021984E+08
2,6	6,2	-0.516007857455E+07	0.249571638800E+01	0.211091997459E+01	0.119261535159E+09	-0.129557793723E+10
2,7	7,2	0.705184322242E+07	0.233458299797E+01	0.280383722640E+01	-0.655072118612E+08	0.710820195719E+09
3,3		0.670739922971E+07	0.224688816927E+01	0.224476073509E+01	0.324586357678E+09	-0.674212326441E+10
3,4	4,3	-0.891893915447E+07	0.188205728068E+01	0.220640378975E+01	-0.533983853218E+09	0.932040113905E+10
3,5	5,3	-0.356597890796E+06	0.145971486424E+01	0.199029288693E+01	0.674590834119E+09	-0.119102687736E+11
3,6	6,3	0.192221088114E+08	0.223535805248E+01	0.261291613975E+01	-0.186834952087E+09	0.216539504819E+10
3,7	7,3	-0.884834623563E+07	0.241731829173E+01	0.250363733920E+01	0.642374964128E+08	-0.597857293160E+09
4,4		0.259110921586E+08	0.311102889299E+01	0.233470241327E+01	0.844731222659E+09	-0.133112976506E+11
4,5	5,4	0.942812374101E+06	0.155275825088E+01	0.178603692509E+01	-0.105823662089E+10	0.185765833883E+11
4,6	6,4	-0.203816404117E+08	0.242285405685E+01	0.236131518103E+01	0.187616080796E+09	-0.157058187512E+10
4,7	7,4	0.151853082558E+08	0.289647622254E+01	0.273770627858E+01	-0.469719755781E+08	0.166453388858E+09
5,5		-0.489936565903E+07	0.184444094253E+01	0.186981745615E+01	0.805534439679E+09	-0.146255566026E+11
5,6	6,5	0.157318665464E+08	0.233164346852E+01	0.286343368537E+01	-0.831163051087E+08	0.850887859729E+09
5,7	7,5	-0.856546282974E+07	0.239910642681E+01	0.295883315287E+01	0.181231906858E+08	-0.172630388835E+09
6,6		0.253352478256E+07	0.276605092988E+01	0.229952384582E+01	-0.568945053408E+08	0.814020772552E+09
6,7	7,6	0.554148842659E+07	0.348321439971E+01	0.243767436884E+01	0.332465114657E+08	-0.370942581565E+09
7,7		-0.249171081155E+07	0.227384252754E+01	0.311267348698E+01	-0.156663891430E+08	0.884140058232E+08

A.2 Virialkoeffizienten des N₂O

Tabelle A.2: Virialkoeffizienten des N₂O. Werte für B_{fit} nach Polynom Gl. (3.11).

$\Delta B_{\text{Quanten}}$ ist der Anteil der Quantenkorrektur nach Feynman und Hibbs in $B_{ab \text{ initio}}$. $u(B)$ ist das 68%-Vertrauensintervall.

T in K	$B_{ab \text{ initio}}$ in cm ³ mol ⁻¹	B_{fit} in cm ³ mol ⁻¹	$\Delta B_{\text{Quanten}}$ in cm ³ mol ⁻¹	$u(B)$ in cm ³ mol ⁻¹
150	-688,29	-688,28	15,09	10,9
160	-575,08	-575,09	10,88	8,6
170	-490,00	-490,00	8,13	7,0
180	-424,08	-424,08	6,26	5,8
190	-371,70	-371,70	4,95	5,0
200	-329,21	-329,21	4,00	4,3
210	-294,11	-294,11	3,29	3,7
220	-264,68	-264,67	2,75	3,3
225	-251,68	-251,68	2,52	3,1
230	-239,67	-239,67	2,33	3,0
235	-228,53	-228,53	2,15	2,8
240	-218,18	-218,18	1,99	2,7
245	-208,53	-208,53	1,85	2,6
250	-199,53	-199,52	1,73	2,4
255	-191,10	-191,09	1,61	2,3
260	-183,19	-183,19	1,51	2,2
265	-175,77	-175,77	1,42	2,2
270	-168,78	-168,78	1,33	2,1
273,15	-164,59	-164,58	1,28	2,0
275	-162,19	-162,19	1,26	2,0
280	-155,97	-155,97	1,18	1,9
285	-150,09	-150,09	1,12	1,9
290	-144,52	-144,52	1,06	1,8
295	-139,24	-139,23	1,00	1,7
298,15	-136,05	-136,04	0,97	1,7
300	-134,22	-134,22	0,95	1,7
305	-129,45	-129,45	0,91	1,6
310	-124,91	-124,91	0,86	1,6
315	-120,59	-120,58	0,82	1,5
320	-116,46	-116,45	0,79	1,5
325	-112,52	-112,51	0,75	1,5
330	-108,75	-108,75	0,72	1,4
335	-105,15	-105,14	0,69	1,4
340	-101,69	-101,69	0,66	1,3
345	-98,38	-98,38	0,63	1,3
350	-95,21	-95,21	0,61	1,3
355	-92,16	-92,16	0,59	1,3
360	-89,23	-89,23	0,56	1,2
365	-86,42	-86,41	0,54	1,2
370	-83,71	-83,70	0,52	1,2
375	-81,10	-81,09	0,50	1,2
380	-78,58	-78,58	0,49	1,1

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.2 – Virialkoeffizienten des N₂O - *Fortsetzung*

T in K	$B_{ab \text{ initio}}$ in cm ³ mol ⁻¹	B_{fit} in cm ³ mol ⁻¹	$\Delta B_{\text{Quanten}}$ in cm ³ mol ⁻¹	$u(B)$ in cm ³ mol ⁻¹
385	-76,16	-76,16	0,47	1,1
390	-73,82	-73,82	0,45	1,1
395	-71,56	-71,56	0,44	1,1
400	-69,38	-69,38	0,43	1,1
410	-65,24	-65,23	0,40	1,0
420	-61,36	-61,35	0,38	1,0
430	-57,72	-57,71	0,35	1,0
440	-54,30	-54,29	0,33	1,0
450	-51,08	-51,08	0,32	1,0
460	-48,04	-48,04	0,30	1,0
470	-45,18	-45,17	0,29	1,0
480	-42,46	-42,46	0,27	1,0
490	-39,90	-39,89	0,26	1,0
500	-37,46	-37,46	0,25	1,0
520	-32,95	-32,95	0,23	1,0
540	-28,86	-28,86	0,21	1,0
560	-25,14	-25,14	0,19	1,0
580	-21,74	-21,74	0,18	1,0
600	-18,63	-18,63	0,17	1,0
620	-15,76	-15,76	0,15	1,0
640	-13,12	-13,12	0,14	1,0
660	-10,67	-10,67	0,14	1,0
680	-8,40	-8,40	0,13	1,0
700	-6,29	-6,29	0,12	1,0
750	-1,62	-1,62	0,11	1,0
800	2,35	2,35	0,09	1,0
850	5,76	5,76	0,08	1,0
900	8,71	8,71	0,07	1,0
950	11,29	11,29	0,07	1,0
1000	13,56	13,56	0,06	1,0
1100	17,35	17,35	0,05	1,1
1200	20,38	20,38	0,05	1,2
1300	22,85	22,85	0,04	1,3
1400	24,89	24,89	0,04	1,4
1500	26,59	26,59	0,03	1,5

A.3 Transporteigenschaften des N₂O

Tabelle A.3: Transporteigenschaften des N₂O.

T in K	η in $\mu\text{Pa s}$	λ in $\text{mW}/(\text{m K})$	ρD_{self} in $\mu\text{Pa s}$	C_V/R -
150	7,49	6,64	9,53	2,724
155	7,72	6,91	9,88	2,752
160	7,96	7,18	10,24	2,781
165	8,20	7,46	10,60	2,812
170	8,44	7,75	10,95	2,843
175	8,68	8,05	11,32	2,874
180	8,93	8,35	11,68	2,907
185	9,17	8,66	12,04	2,939
190	9,41	8,97	12,41	2,972
195	9,66	9,29	12,77	3,005
200	9,90	9,61	13,14	3,038
205	10,15	9,94	13,51	3,071
210	10,39	10,28	13,87	3,104
215	10,64	10,62	14,24	3,136
220	10,88	10,96	14,61	3,169
225	11,13	11,31	14,98	3,202
230	11,37	11,66	15,34	3,234
235	11,62	12,02	15,71	3,266
240	11,87	12,38	16,08	3,297
245	12,11	12,74	16,45	3,329
250	12,36	13,11	16,81	3,360
255	12,60	13,48	17,18	3,390
260	12,85	13,85	17,54	3,421
265	13,09	14,23	17,91	3,450
270	13,34	14,61	18,27	3,480
273,15	13,49	14,85	18,50	3,499
275	13,58	14,99	18,63	3,509
280	13,83	15,37	18,99	3,538
285	14,07	15,76	19,35	3,567
290	14,31	16,14	19,71	3,595
295	14,55	16,53	20,07	3,623
298,15	14,70	16,78	20,29	3,640
300	14,79	16,93	20,42	3,650
305	15,03	17,32	20,78	3,677
310	15,27	17,71	21,13	3,704
315	15,51	18,11	21,48	3,730
320	15,75	18,51	21,84	3,756
325	15,99	18,91	22,19	3,782
330	16,23	19,31	22,53	3,807
335	16,46	19,71	22,88	3,832
340	16,70	20,11	23,22	3,857
345	16,93	20,52	23,57	3,881
350	17,17	20,92	23,91	3,905
355	17,40	21,33	24,25	3,929
360	17,63	21,73	24,59	3,953
365	17,86	22,14	24,93	3,976
370	18,09	22,55	25,26	3,999
375	18,32	22,96	25,60	4,021

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.3 – Transporteigenschaften des N₂O - *Fortsetzung*

T in K	η in $\mu\text{Pa s}$	λ in $\text{mW}/(\text{m K})$	ρD_{self} in $\mu\text{Pa s}$	C_V/R -
380	18,55	23,37	25,93	4,044
385	18,78	23,77	26,26	4,066
390	19,00	24,18	26,59	4,088
395	19,23	24,59	26,91	4,110
400	19,45	25,01	27,24	4,131
405	19,68	25,42	27,56	4,152
410	19,90	25,83	27,89	4,173
415	20,12	26,24	28,21	4,194
420	20,34	26,65	28,53	4,214
425	20,56	27,06	28,85	4,234
430	20,78	27,47	29,16	4,254
435	21,00	27,89	29,48	4,274
440	21,22	28,30	29,79	4,294
445	21,43	28,71	30,10	4,313
450	21,65	29,12	30,41	4,332
455	21,86	29,53	30,72	4,351
460	22,08	29,94	31,03	4,370
465	22,29	30,36	31,33	4,388
470	22,50	30,77	31,63	4,407
475	22,71	31,18	31,94	4,425
480	22,92	31,59	32,24	4,443
485	23,13	32,00	32,54	4,461
490	23,34	32,41	32,84	4,478
495	23,54	32,82	33,13	4,496
500	23,75	33,23	33,43	4,513
510	24,16	34,05	34,01	4,547
520	24,56	34,86	34,59	4,580
530	24,97	35,68	35,17	4,613
540	25,37	36,49	35,74	4,645
550	25,76	37,30	36,30	4,676
560	26,15	38,11	36,86	4,707
570	26,54	38,92	37,41	4,737
580	26,93	39,72	37,96	4,767
590	27,31	40,52	38,51	4,796
600	27,69	41,32	39,05	4,824
610	28,07	42,12	39,58	4,852
620	28,44	42,91	40,11	4,880
630	28,81	43,70	40,64	4,906
640	29,18	44,49	41,16	4,933
650	29,54	45,28	41,68	4,959
660	29,90	46,06	42,19	4,984
670	30,26	46,84	42,70	5,009
680	30,62	47,61	43,21	5,033
690	30,97	48,38	43,71	5,057
700	31,33	49,15	44,20	5,081
710	31,67	49,92	44,70	5,104
720	32,02	50,68	45,19	5,126
730	32,36	51,44	45,67	5,148
740	32,71	52,19	46,16	5,170
750	33,04	52,95	46,64	5,191

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle A.3 – Transporteigenschaften des N₂O - *Fortsetzung*

T in K	η in $\mu\text{Pa s}$	λ in $\text{mW}/(\text{m K})$	ρD_{self} in $\mu\text{Pa s}$	C_V/R -
760	33,38	53,70	47,11	5,212
770	33,72	54,44	47,59	5,233
780	34,05	55,18	48,06	5,253
790	34,38	55,92	48,52	5,272
800	34,71	56,66	48,99	5,292
810	35,03	57,39	49,45	5,310
820	35,36	58,11	49,91	5,329
830	35,68	58,84	50,36	5,347
840	36,00	59,56	50,82	5,365
850	36,32	60,28	51,26	5,382
860	36,63	60,99	51,71	5,400
870	36,95	61,70	52,16	5,416
880	37,26	62,41	52,60	5,433
890	37,57	63,11	53,04	5,449
900	37,88	63,82	53,47	5,465
910	38,19	64,51	53,91	5,481
920	38,49	65,21	54,34	5,496
930	38,80	65,90	54,77	5,511
940	39,10	66,58	55,20	5,525
950	39,40	67,27	55,62	5,540
960	39,70	67,95	56,04	5,554
970	40,00	68,62	56,47	5,568
980	40,29	69,30	56,88	5,581
990	40,59	69,97	57,30	5,595
1000	40,88	70,64	57,71	5,608
1020	41,46	71,96	58,54	5,633
1040	42,04	73,27	59,35	5,658
1060	42,61	74,57	60,16	5,681
1080	43,17	75,86	60,96	5,704
1100	43,73	77,14	61,76	5,726
1120	44,29	78,41	62,54	5,747
1140	44,84	79,66	63,32	5,767
1160	45,39	80,90	64,10	5,787
1180	45,93	82,14	64,87	5,806
1200	46,47	83,36	65,63	5,824
1220	47,00	84,57	66,38	5,841
1240	47,53	85,77	67,13	5,858
1260	48,05	86,96	67,88	5,875
1280	48,57	88,14	68,62	5,890
1300	49,09	89,31	69,35	5,905
1320	49,61	90,47	70,08	5,920
1340	50,12	91,62	70,81	5,934
1360	50,62	92,77	71,53	5,948
1380	51,13	93,90	72,24	5,961
1400	51,63	95,03	72,96	5,974
1420	52,12	96,15	73,66	5,987
1440	52,62	97,26	74,36	5,998
1460	53,11	98,36	75,07	6,010
1480	53,60	99,45	75,76	6,021
1500	54,08	100,54	76,45	6,032

B Anhang zu Ethylenoxid

B.1 Geometrie des Ethylenoxidmonomers

Tabelle B.1: *Ab initio*-Geometrie des Ethylenoxidmonomers in kartesischen Koordinaten. Alle Angaben in Ångström. Der Koordinatenursprung liegt im Molekülschwerpunkt.

Atom	x	y	z
O	0,0000000	0,0000000	0,8041241
C	0,0000000	-0,7348331	-0,4276788
C	0,0000000	0,7348331	-0,4276788
H	-0,9241841	-1,2692495	-0,6443561
H	0,9241841	-1,2692495	-0,6443561
H	0,9241841	1,2692495	-0,6443561
H	-0,9241841	1,2692495	-0,6443561

B.2 Site-Positionen und *site*-Ladungen des Ethylenoxidmonomers

Tabelle B.2: *Site*-Positionen und *site*-Ladungen im Ethylenoxidmonomer. Alle Koordinatenangaben in Ångström. Der Koordinatenursprung liegt im Molekülschwerpunkt. Die *site*-Ladungen sind in Einheiten von $\sqrt{\text{K}\text{\AA}}$ gegeben, so daß $q_i q_j / R_{ij}$ die Coulomb-Wechselwirkungsenergie zwischen *site* i in einem Molekül und *site* j im anderen Molekül ergibt. R_{ij} ist der Abstand zwischen den zwei *sites*.

<i>site</i>	<i>site</i> -Typ	x	y	z	q
1	A	0,930145349818	-1,277913694710	-0,655762148706	-112,49316857
2	A	0,930145349818	1,277913694710	-0,655762148706	-112,49316857
3	A	-0,930145349818	-1,277913694710	-0,655762148706	-112,49316857
4	A	-0,930145349818	1,277913694710	-0,655762148706	-112,49316857
5	B	0,171579685656	0,000000000000	0,611878271905	2975,26608078
6	B	-0,171579685656	0,000000000000	0,611878271905	2975,26608078
7	C	0,000000000000	-0,791821346494	-0,559795165562	-1015,18174362
8	C	0,000000000000	0,791821346494	-0,559795165562	-1015,18174362
9	D	0,000000000000	0,000000000000	0,491305418272	-17296,21859600
10	E	0,000000000000	-0,571985673945	-0,642513330048	532,41856716
11	E	0,000000000000	0,571985673945	-0,642513330048	532,41856716
12	F	0,471114150290	-1,041866623400	-0,573091117052	344,39320372
13	F	0,471114150290	1,041866623400	-0,573091117052	344,39320372
14	F	-0,471114150290	-1,041866623400	-0,573091117052	344,39320372
15	F	-0,471114150290	1,041866623400	-0,573091117052	344,39320372
16	G	0,000000000000	-0,887572670190	0,148438689294	20,89408890
17	G	0,000000000000	0,887572670190	0,148438689294	20,89408890
18	H	0,000000000000	0,108185764915	0,445932724696	5670,91223459
19	H	0,000000000000	-0,108185764915	0,445932724696	5670,91223459

B.3 Parameter der Potentialfunktion V_A für Ethylenoxid

Tabelle B.3: Parameter der Potentialfunktion V_A für Ethylenoxid. Auszug aus dem elektronischen Zusatzmaterial [117] der Originalveröffentlichung [2].

Potential parameters A_{ij} , α_{ij} , b_{ij} , $C6_{ij}$ and $C8_{ij}$ that depend on the combination of the types of the interacting sites i and j . The interaction energy V_{ij} between sites i and j is given by:

$$V_{ij} = A_{ij} * \exp(-\alpha_{ij} * R_{ij}) \\ - f6_{ij}(R_{ij}, b_{ij}) * C6_{ij} / R_{ij}^{**6} \\ - f8_{ij}(R_{ij}, b_{ij}) * C8_{ij} / R_{ij}^{**8} \\ + q_i * q_j / R_{ij}$$

R_{ij} is the distance between the two sites i and j . $f6$ and $f8$ are the damping functions by Tang and Toennies:

$$f_n(R_{ij}, b_{ij}) = 1 - \exp(-b_{ij} * R_{ij}) * \sum_{k=0}^n (b_{ij} * R_{ij})^{**k} / k!$$

A_{ij} are in units of Kelvin, α_{ij} and b_{ij} in \AA^{-1} , $C6_{ij}$ in $\text{Kelvin} * \text{\AA}^{-6}$ and $C8_{ij}$ in $\text{Kelvin} * \text{\AA}^{-8}$. Hence the resulting interaction energy V_{ij} is in Kelvin.

site-type	combinations	A_{ij}	α_{ij}	b_{ij}	$C6_{ij}$	$C8_{ij}$
A, A	1,1 1,2 1,3 1,4 2,1 2,2 2,3 2,4 3,1 3,2 3,3 3,4 4,1 4,2 4,3 4,4	0.117333593787E+06	0.312359124804E+01	0.230042576549E+01	-0.135973606118E+07	0.139424478794E+08
A, B	1,5 1,6 2,5 2,6 3,5 3,6 4,5 4,6 5,1 5,2 5,3 5,4 6,1 6,2 6,3 6,4	-0.296009675934E+07	0.289854246761E+01	0.272857747127E+01	0.648400822335E+08	-0.627566841826E+09
A, C	1,7 1,8 2,7 2,8 3,7 3,8 4,7 4,8 7,1 7,2 7,3 7,4 8,1 8,2 8,3 8,4	-0.336978712891E+06	0.185064392215E+01	0.271161911582E+01	-0.305755774095E+08	0.2680329222269E+09
A, D	1,9 2,9 3,9 4,9 9,1 9,2 9,3 9,4	0.188633802464E+08	0.285765729422E+01	0.280978472673E+01	-0.311582116940E+09	0.282219160262E+10
A, E	1,10 1,11 2,10 2,11 3,10 3,11 4,10 4,11 10,1 10,2 10,3 10,4 11,1 11,2 11,3 11,4	0.283750609507E+06	0.190990624047E+01	0.254364877143E+01	0.168751086667E+08	-0.149189858848E+09
A, F	1,12 1,13 1,14 1,15 2,12 2,13 2,14 2,15 2,12 2,13 2,14 2,15 3,12 3,13 3,14 3,15 12,1 12,2 12,3 12,4 13,1 13,2 13,3 13,4 14,1 14,2 14,3 14,4 15,1 15,2 15,3 15,4	0.346454273923E+06	0.304650728844E+01	0.244997852544E+01	0.780419549639E+07	-0.728099471952E+08
A, G	1,16 1,17 2,16 2,17 3,16 3,17 4,16 4,17 16,1 16,2 16,3 16,4 17,1 17,2 17,3 17,4	-0.112097884989E+04	0.118896832207E+01	0.254351530222E+01	0.372682223054E+07	-0.428089900299E+08
A, H	1,18 1,19 2,18 2,19 3,18 3,19 4,18 4,19 18,1 18,2 18,3 18,4 19,1 19,2 19,3 19,4	-0.59078767373E+07	0.315578606092E+01	0.272677315565E+01	0.877993210792E+08	-0.760791992783E+09

site-type combinations and possible i,j combinations													C8_ij	
B,B : 5,5	5,6	6,5	6,6										0.143784132365E+10	-0.230803494583E+11
B,C : 5,7	5,8	6,7	6,8	7,5	7,6	8,5	8,6						0.77679951989E+09	-0.696140681755E+10
B,D : 5,9	6,9	9,5	9,6										-0.112733761532E+11	0.166174185298E+12
B,E : 5,10	5,11	6,10	6,11	10,5	10,6	11,5	11,6						-0.372676278315E+09	0.330271105061E+10
B,F : 5,12	5,13	5,14	5,15	6,12	6,13	6,14	6,15						-0.207111594411E+09	0.170460069816E+10
	12,5	12,6	13,5	13,6	14,5	14,6	15,5	15,6						
B,G : 5,16	5,17	6,16	6,17	16,5	16,6	17,5	17,6						-0.53640318245E+08	0.483729034865E+09
B,H : 5,18	5,19	6,18	6,19	18,5	18,6	19,5	19,6						0.410555335560E+10	-0.579587766174E+11
C,C : 7,7	7,8	8,7	8,8										-0.612361251676E+09	0.654823288095E+10
C,D : 7,9	8,9	9,7	9,8										-0.334576922742E+10	0.241829508332E+11
C,E : 7,10	7,11	8,10	8,11	10,7	10,8	11,7	11,8						0.320808001961E+09	-0.342919894118E+10
C,F : 7,12	7,13	7,14	7,15	8,12	8,13	8,14	8,15						0.157395052888E+09	-0.159541317264E+10
	12,7	12,8	13,7	13,8	14,7	14,8	15,7	15,8						
C,G : 7,16	7,17	8,16	8,17	16,7	16,8	17,7	17,8						0.583395738948E+08	-0.691552259597E+09
C,H : 7,18	7,19	8,18	8,19	18,7	18,8	19,7	19,8						0.857646552611E+09	-0.481066159922E+10
D,D : 9,9													0.884075277779E+11	-0.121872087700E+13
D,E : 9,10	9,11	10,9	11,9										0.167565591851E+10	-0.123366076252E+11
D,F : 9,12	9,13	9,14	9,15	12,9	13,9	14,9	15,9						0.802606833605E+09	-0.438894110244E+10
D,G : 9,16	9,17	16,9	17,9										0.321336673019E+09	-0.284816304301E+10
D,H : 9,18	9,19	18,9	19,9										-0.323072605572E+11	0.429577946846E+12
E,E : 10,10	10,11	11,10	11,10										-0.162867339496E+09	0.172178135168E+10
E,F : 10,12	10,13	10,14	10,15	11,12	11,13	11,14	11,15						-0.860102272052E+08	0.890295655631E+09
	12,10	12,11	13,10	13,11	14,10	14,11	15,10	15,11						
E,G : 10,16	10,17	11,16	11,17	16,10	16,11	17,10	17,11						-0.263772115590E+08	0.303370750303E+09
E,H : 10,18	10,19	11,18	11,19	18,10	18,11	19,10	19,11						-0.449026207995E+09	0.273968253499E+10
F,F : 12,12	12,13	12,14	12,15	13,12	13,13	13,14	13,15						-0.381958539126E+08	0.353885616245E+09
	14,12	14,14	14,14	14,15	15,12	15,13	15,14	15,15						
F,G : 12,16	12,17	13,16	13,17	14,16	14,17	15,16	15,17						-0.179845577455E+08	0.211749150043E+09
	16,12	16,13	16,14	16,15	17,12	17,13	17,14	17,15						
F,H : 12,18	12,19	13,18	13,19	14,18	14,19	15,18	15,19						-0.182410146487E+09	0.406375810749E+09
	18,12	18,13	18,14	18,15	19,12	19,13	19,14	19,15						
G,G : 16,16	16,17	17,16	17,17											
G,H : 16,18	16,19	17,18	17,19	18,16	18,17	19,16	19,17						-0.18388909219E+07	0.177039600159E+08
													-0.106434394850E+09	0.942972721882E+09
H,H : 18,18	18,19	19,18	19,19										0.118331505022E+11	-0.152130150990E+12

B.4 Methoden- und Basissatzstudie der lokalen Minima der Potentialhyperfläche des Ethylenoxids

Tabelle B.4: Minima der Potentialhyperfläche des EtO. Auszug aus dem elektr. Zusatzmaterial [117] der Originalveröffentl. [2].

The following table gives an overview of the ab initio interaction energies for the 6 local minima for different levels of theory and basis sets.

The individual columns are:

- 1: Center-of-mass distance in Angstrom (R)
- 2: Theta_1 in degrees
- 3: Theta_2 in degrees
- 4: Psi_1 in degrees
- 5: Psi_2 in degrees
- 6: Phi in degrees
- 7: V(SCF,aug-cc-pVDZ+3s3p2dif) in Kelvin (SCF-DZ)
- 8: V(SCF,aug-cc-pVTZ+3s3p2dif) in Kelvin (SCF-TZ)
- 9: V(SCF,aug-cc-pVQZ+3s3p2dif) in Kelvin (SCF-QZ)
- 10: V(MP2,frozen-core,aug-cc-pVDZ+3s3p2dif) in Kelvin (MP2-DZ)
- 11: V(MP2,frozen-core,aug-cc-pVTZ+3s3p2dif) in Kelvin (MP2-TZ)
- 12: V(MP2,frozen-core,aug-cc-pVQZ+3s3p2dif) in Kelvin (MP2-QZ)
- 13: V(CCSD(T),frozen-core,aug-cc-pVDZ+3s3p2dif) in Kelvin (CC-DZ)
- 14: V(CCSD(T),frozen-core,aug-cc-pVTZ+3s3p2dif) in Kelvin (CC-TZ)
- 15: V(CBS-limit extrapolated with beta = -1.8380) in Kelvin (i.e. best estimate) (V_A-CBS)
as given by Equations 1 and 2 of the manuscript.
- 16: V_A from the analytical potential function based on column 15 in Kelvin (V_A-An)
- 17: V(CBS-limit extrapolated with beta = -2.2226) in Kelvin (V_B-CBS)
as given by Equations 1 and 2 of the manuscript.
- 18: V_B from the analytical potential function based on column 17 in Kelvin (V_B-An)
- 19: V(CBS-limit extrapolated with beta = -3.0) in Kelvin (DZ-TZ-CBS)
as given by Equations 1 and 2 of the manuscript.
- 20: V(CBS-limit extrapolated with beta = -3.0) in Kelvin (TZ-QZ-CBS)
as given Equations 1 and 2 of the manuscript, but with the next basis-set level for each term, i.e. DZ becomes TZ and TZ becomes QZ in Eq.2 while in Eq. 1 X changes from 2 and 3 for the DZ-TZ level to 3 and 4 for the TZ-QZ level.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
R	Th_1	Th_2	Psi_1	Psi_2	Phi	SCF-DZ	SCF-TZ	SCF-QZ	MP2-DZ	MP2-TZ	MP2-QZ	CC-DZ	CC-TZ	V_A-CBS	V_A-An	V_B-CBS	V_B-An	DZ-TZ-CBS	TZ-QZ-CBS	
3.2847	71.306	108.694	0.0	0.0	180.0	-566.98	-565.71	-566.95	-2165.33	-2262.96	-2300.15	-2172.16	-2264.94	-2350.11	-2349.26	-2330.58	-2329.85	-2307.22	-2328.35	
3.5416	54.822	98.307	90.0	0.0	180.0	-393.94	-390.30	-391.01	-1774.94	-1861.18	-1899.22	-1756.33	-1840.72	-1923.78	-1923.11	-1904.05	-1903.32	-1880.43	-1905.99	
3.8784	62.785	117.215	90.0	90.0	180.0	-248.82	-246.37	-245.92	-1440.30	-1508.45	-1539.94	-1396.51	-1460.84	-1528.44	-1528.63	-1512.94	-1513.02	-1494.39	-1515.65	
3.8483	77.823	15.099	0.0	90.0	0.0	360.27	367.78	366.29	-987.26	-1044.68	-1067.86	-999.52	-1048.10	-1115.59	-1114.93	-1101.34	-1101.60	-1084.28	-1087.10	
4.1548	53.316	20.562	90.0	90.0	0.0	122.76	121.07	121.03	-936.05	-984.87	-1004.21	-919.55	-961.67	-1010.95	-1010.97	-1000.60	-1000.39	-988.21	-995.09	
4.0435	43.379	41.746	90.0	0.0	0.0	153.80	153.37	153.30	-918.40	-964.46	-981.35	-904.95	-945.12	-992.21	-994.12	-982.20	-983.29	-970.21	-974.30	

B.5 Virialkoeffizienten des Ethylenoxids

Tabelle B.5: Virialkoeffizienten des Ethylenoxids. Ergebnisse der Mayer-*sampling*-Monte-Carlo-Berechnungen für die Potentialfunktionen unter Verwendung von V_A und V_B sowie die entsprechenden Werte nach dem Ausgleichspolynom nach Gl. (4.10). $\Delta B_{\text{Quanten}}$ ist der Anteil der Quantenkorrektur nach Feynman und Hibbs in B_{V_A} . Das 68%-Vertrauensintervall um B_{V_A} wurde mit $u(B_{V_A}) = |B_{V_B} - B_{V_A}|$ abgeschätzt.

T in K	B_{V_A} in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$B_{V_A, \text{fit}}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_{V_B} in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$B_{V_B, \text{fit}}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\Delta B_{V_A, \text{Quanten}}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
220	-2007,88	-2007,75	-1911,14	-1910,97	57,47
225	-1816,87	-1816,90	-1733,14	-1733,14	48,30
230	-1653,35	-1653,42	-1580,33	-1580,39	40,93
235	-1512,28	-1512,35	-1448,16	-1448,22	34,97
240	-1389,73	-1389,77	-1333,04	-1333,08	30,09
245	-1282,55	-1282,56	-1232,13	-1232,15	26,07
250	-1188,23	-1188,23	-1143,13	-1143,14	22,73
255	-1104,78	-1104,76	-1064,22	-1064,22	19,93
260	-1030,53	-1030,51	-993,88	-993,87	17,58
265	-964,16	-964,14	-930,89	-930,87	15,58
270	-904,55	-904,53	-874,22	-874,20	13,88
273,15	-870,05	-870,03	-841,37	-841,36	12,94
275	-850,79	-850,77	-823,02	-823,01	12,42
280	-802,10	-802,09	-776,59	-776,58	11,16
285	-757,85	-757,84	-734,32	-734,32	10,07
290	-717,48	-717,48	-695,72	-695,71	9,12
295	-680,54	-680,54	-660,34	-660,34	8,29
298,15	-658,84	-658,85	-639,55	-639,55	7,82
300	-646,62	-646,63	-627,83	-627,83	7,56
305	-615,40	-615,41	-597,86	-597,86	6,92
310	-586,57	-586,58	-570,16	-570,17	6,35
315	-559,89	-559,90	-544,50	-544,50	5,84
320	-535,13	-535,14	-520,66	-520,67	5,39
325	-512,11	-512,12	-498,48	-498,48	4,99
330	-490,65	-490,66	-477,78	-477,78	4,63
335	-470,60	-470,61	-458,43	-458,43	4,30
340	-451,85	-451,85	-440,31	-440,31	4,01
345	-434,26	-434,26	-423,31	-423,31	3,74

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle B.5 – Virialkoeffizienten des Ethylenoxids - *Fortsetzung*

T in K	B_{V_A} in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$B_{V_A,\text{fit}}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	B_{V_B} in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$B_{V_B,\text{fit}}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$\Delta B_{V_A,\text{Quanten}}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
350	-417,74	-417,74	-407,33	-407,33	3,50
355	-402,20	-402,20	-392,28	-392,28	3,28
360	-387,56	-387,56	-378,10	-378,10	3,08
365	-373,74	-373,74	-364,70	-364,70	2,89
370	-360,68	-360,67	-352,03	-352,03	2,72
375	-348,31	-348,31	-340,03	-340,03	2,57
380	-336,60	-336,60	-328,66	-328,66	2,43
385	-325,48	-325,48	-317,86	-317,85	2,30
390	-314,92	-314,92	-307,59	-307,59	2,18
395	-304,87	-304,87	-297,82	-297,82	2,07
400	-295,31	-295,30	-288,51	-288,51	1,96
410	-277,49	-277,48	-271,17	-271,16	1,78
420	-261,23	-261,23	-255,33	-255,33	1,62
430	-246,35	-246,34	-240,81	-240,81	1,48
440	-232,67	-232,67	-227,47	-227,47	1,35
450	-220,07	-220,06	-215,16	-215,16	1,25
460	-208,41	-208,41	-203,78	-203,78	1,15
470	-197,61	-197,61	-193,22	-193,22	1,06
480	-187,57	-187,57	-183,40	-183,40	0,99
490	-178,22	-178,22	-174,25	-174,25	0,92
500	-169,48	-169,48	-165,69	-165,70	0,86
520	-153,65	-153,65	-150,18	-150,18	0,76
540	-139,68	-139,68	-136,49	-136,49	0,67
560	-127,26	-127,27	-124,31	-124,31	0,60
580	-116,17	-116,17	-113,42	-113,42	0,54
600	-106,20	-106,20	-103,62	-103,62	0,48
620	-97,18	-97,18	-94,77	-94,77	0,44
640	-89,01	-89,01	-86,73	-86,73	0,40
660	-81,55	-81,55	-79,40	-79,40	0,37
680	-74,73	-74,73	-72,69	-72,69	0,34
700	-68,47	-68,47	-66,53	-66,53	0,31
750	-54,86	-54,86	-53,13	-53,13	0,26
800	-43,59	-43,59	-42,02	-42,02	0,22
850	-34,11	-34,11	-32,67	-32,67	0,19
900	-26,04	-26,04	-24,71	-24,71	0,17
950	-19,08	-19,09	-17,85	-17,85	0,15
1000	-13,04	-13,04	-11,89	-11,89	0,13

B.6 Zweiter Virialkoeffizient nach HCLJ-Potential und V_B

Tabelle B.6: Zweiter Virialkoeffizient nach HCLJ-Potential und V_B sowie deren Differenz.

T in K	$B_{\text{HCLJ}}(T)$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	$B_{V_B}(T)$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	Δ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
285	-729,9	-734,3	4,4
290	-692,1	-695,7	3,6
295	-657,3	-660,3	3,0
300	-625,3	-627,8	2,6
305	-595,6	-597,9	2,2
310	-568,1	-570,2	2,0
315	-542,6	-544,5	1,9
320	-518,9	-520,7	1,7
325	-496,8	-498,5	1,7
330	-476,2	-477,8	1,6
335	-456,9	-458,4	1,6
340	-438,8	-440,3	1,5
345	-421,8	-423,3	1,5
350	-405,9	-407,3	1,5
355	-390,9	-392,3	1,4
360	-376,7	-378,1	1,4
365	-363,4	-364,7	1,3
370	-350,8	-352,0	1,3
375	-338,8	-340,0	1,2
380	-327,5	-328,7	1,1
385	-316,8	-317,9	1,1
390	-306,6	-307,6	1,0
395	-297,0	-297,8	0,9
400	-287,8	-288,5	0,8
410	-270,6	-271,2	0,5
420	-255,1	-255,3	0,3
430	-240,8	-240,8	0,0
440	-227,8	-227,5	-0,3

B.7 Transporteigenschaften des Ethylenoxids

Tabelle B.7: Transporteigenschaften des Ethylenoxids.

T in K	$\eta(V_A)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\eta(V_B)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\lambda(V_A)$ in $\text{mW}/(\text{m K})$	$\lambda(V_B)$ in $\text{mW}/(\text{m K})$	C_V/R -	$\rho D_{\text{self}}(V_A)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\rho D_{\text{self}}(V_B)$ in $\mu\text{Pa s}$
200	5,991	5,999	6,353	6,362	3,410	7,603	7,632
205	6,213	6,222	6,500	6,509	3,458	7,816	7,846
210	6,443	6,453	6,647	6,657	3,509	8,031	8,063
215	6,682	6,693	6,795	6,805	3,563	8,247	8,280
220	6,930	6,942	6,943	6,954	3,619	8,464	8,499
225	7,188	7,201	7,091	7,103	3,678	8,683	8,720
230	7,455	7,469	7,240	7,253	3,739	8,904	8,942
235	7,732	7,747	7,390	7,404	3,803	9,126	9,165
240	8,018	8,034	7,540	7,554	3,869	9,349	9,390
245	8,315	8,333	7,690	7,705	3,937	9,574	9,616
250	8,621	8,640	7,841	7,857	4,006	9,799	9,843
255	8,938	8,958	7,992	8,009	4,078	10,027	10,072
260	9,265	9,287	8,144	8,161	4,151	10,255	10,302
265	9,602	9,625	8,296	8,314	4,226	10,484	10,532
270	9,949	9,974	8,449	8,468	4,303	10,715	10,764
273,15	10,173	10,199	8,545	8,564	4,352	10,860	10,911
275	10,306	10,332	8,602	8,622	4,381	10,946	10,997
280	10,674	10,702	8,755	8,775	4,460	11,178	11,231
285	11,052	11,082	8,909	8,930	4,540	11,412	11,466
290	11,439	11,471	9,064	9,086	4,621	11,646	11,701
295	11,837	11,870	9,218	9,241	4,704	11,881	11,937
298,15	12,093	12,128	9,316	9,339	4,756	12,029	12,086
300	12,245	12,280	9,374	9,397	4,787	12,116	12,174
305	12,662	12,699	9,529	9,553	4,871	12,353	12,412
310	13,089	13,129	9,685	9,710	4,955	12,590	12,650
315	13,525	13,567	9,841	9,867	5,040	12,828	12,889
320	13,971	14,014	9,997	10,024	5,126	13,066	13,129
325	14,426	14,472	10,154	10,181	5,212	13,305	13,369
330	14,890	14,938	10,311	10,339	5,298	13,544	13,609
335	15,363	15,412	10,468	10,497	5,385	13,783	13,849
340	15,845	15,896	10,626	10,655	5,471	14,023	14,090
345	16,335	16,389	10,784	10,814	5,558	14,264	14,331
350	16,834	16,890	10,942	10,973	5,645	14,504	14,573
355	17,341	17,398	11,100	11,131	5,732	14,745	14,815
360	17,856	17,916	11,258	11,290	5,818	14,986	15,056
365	18,379	18,441	11,417	11,450	5,905	15,227	15,298
370	18,909	18,973	11,575	11,608	5,991	15,468	15,540
375	19,447	19,513	11,734	11,767	6,077	15,709	15,782
380	19,992	20,060	11,893	11,927	6,163	15,951	16,024
385	20,544	20,614	12,052	12,087	6,249	16,192	16,266
390	21,103	21,175	12,211	12,246	6,334	16,433	16,508
395	21,668	21,742	12,369	12,405	6,419	16,674	16,750
400	22,240	22,316	12,528	12,564	6,503	16,915	16,991
405	22,819	22,897	12,687	12,724	6,587	17,156	17,232

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle B.7 – Transporteigenschaften des Ethylenoxids - *Fortsetzung*

T in K	$\eta(V_A)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\eta(V_B)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\lambda(V_A)$ in $\text{mW}/(\text{m K})$	$\lambda(V_B)$ in $\text{mW}/(\text{m K})$	C_V/R -	$\rho D_{\text{self}}(V_A)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\rho D_{\text{self}}(V_B)$ in $\mu\text{Pa s}$
410	23,403	23,483	12,846	12,883	6,670	17,396	17,474
415	23,993	24,076	13,005	13,042	6,753	17,637	17,714
420	24,589	24,673	13,164	13,202	6,835	17,877	17,955
425	25,191	25,277	13,323	13,361	6,917	18,117	18,195
430	25,797	25,885	13,482	13,520	6,999	18,356	18,435
435	26,410	26,499	13,641	13,680	7,079	18,596	18,675
440	27,027	27,119	13,799	13,838	7,159	18,835	18,914
445	27,648	27,742	13,958	13,997	7,239	19,073	19,153
450	28,275	28,370	14,116	14,156	7,318	19,312	19,392
455	28,906	29,003	14,275	14,316	7,396	19,550	19,630
460	29,541	29,640	14,433	14,474	7,473	19,787	19,867
465	30,181	30,281	14,591	14,632	7,550	20,024	20,104
470	30,824	30,926	14,748	14,789	7,627	20,260	20,341
475	31,471	31,574	14,906	14,947	7,702	20,496	20,577
480	32,123	32,229	15,063	15,105	7,777	20,732	20,813
485	32,777	32,883	15,221	15,263	7,852	20,967	21,047
490	33,435	33,543	15,378	15,420	7,925	21,201	21,282
495	34,097	34,206	15,534	15,576	7,998	21,435	21,515
500	34,762	34,872	15,691	15,733	8,071	21,668	21,749
510	36,100	36,213	16,003	16,045	8,213	22,133	22,214
520	37,449	37,565	16,314	16,357	8,354	22,595	22,676
530	38,809	38,927	16,625	16,668	8,491	23,055	23,135
540	40,178	40,298	16,934	16,977	8,626	23,513	23,592
550	41,556	41,678	17,241	17,284	8,758	23,968	24,047
560	42,941	43,065	17,548	17,591	8,888	24,419	24,498
570	44,334	44,459	17,853	17,896	9,016	24,869	24,946
580	45,734	45,860	18,157	18,200	9,141	25,316	25,393
590	47,139	47,266	18,459	18,502	9,264	25,759	25,836
600	48,549	48,678	18,760	18,803	9,384	26,200	26,275
610	49,965	50,095	19,060	19,103	9,502	26,638	26,713
620	51,384	51,514	19,358	19,400	9,618	27,073	27,147
630	52,806	52,937	19,655	19,697	9,732	27,505	27,578
640	54,233	54,364	19,950	19,992	9,844	27,935	28,006
650	55,661	55,793	20,244	20,285	9,954	28,361	28,432
660	57,092	57,222	20,536	20,577	10,062	28,785	28,853
670	58,525	58,656	20,826	20,866	10,168	29,206	29,274
680	59,960	60,091	21,115	21,155	10,272	29,624	29,691
690	61,395	61,527	21,403	21,442	10,374	30,038	30,104
700	62,833	62,963	21,688	21,727	10,474	30,451	30,515
710	64,271	64,400	21,973	22,011	10,573	30,860	30,923
720	65,708	65,838	22,256	22,294	10,670	31,267	31,329
730	67,146	67,274	22,537	22,574	10,765	31,671	31,731
740	68,583	68,710	22,816	22,852	10,859	32,071	32,130
750	70,020	70,146	23,094	23,130	10,951	32,470	32,527
760	71,455	71,580	23,371	23,407	11,042	32,865	32,921
770	72,891	73,014	23,646	23,681	11,131	33,258	33,312
780	74,326	74,448	23,919	23,953	11,218	33,648	33,702
790	75,759	75,880	24,191	24,224	11,304	34,036	34,088
800	77,190	77,310	24,461	24,494	11,389	34,421	34,472
810	78,619	78,736	24,730	24,763	11,473	34,803	34,852

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Tabelle B.7 – Transporteigenschaften des Ethylenoxids - *Fortsetzung*

T in K	$\eta(V_A)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\eta(V_B)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\lambda(V_A)$ in $\text{mW}/(\text{m K})$	$\lambda(V_B)$ in $\text{mW}/(\text{m K})$	C_V/R -	$\rho D_{\text{self}}(V_A)$ in $\mu\text{Pa s}$	$\rho D_{\text{self}}(V_B)$ in $\mu\text{Pa s}$
820	80,047	80,161	24,997	25,029	11,555	35,183	35,230
830	81,473	81,585	25,263	25,294	11,636	35,561	35,606
840	82,896	83,007	25,527	25,557	11,715	35,935	35,979
850	84,317	84,427	25,790	25,820	11,793	36,308	36,352
860	85,734	85,841	26,051	26,079	11,870	36,677	36,719
870	87,151	87,256	26,311	26,339	11,946	37,046	37,086
880	88,564	88,669	26,569	26,596	12,021	37,411	37,450
890	89,975	90,075	26,826	26,852	12,094	37,774	37,811
900	91,382	91,479	27,083	27,108	12,167	38,135	38,170
910	92,785	92,881	27,336	27,360	12,238	38,494	38,528
920	94,186	94,280	27,589	27,613	12,308	38,850	38,883
930	95,584	95,676	27,841	27,864	12,377	39,205	39,236
940	96,978	97,065	28,091	28,113	12,445	39,556	39,585
950	98,369	98,455	28,340	28,360	12,512	39,907	39,935
960	99,755	99,837	28,587	28,607	12,578	40,254	40,280
970	101,139	101,220	28,834	28,853	12,643	40,600	40,625
980	102,518	102,596	29,079	29,098	12,707	40,944	40,968
990	103,893	103,967	29,322	29,340	12,770	41,285	41,307
1000	105,265	105,334	29,564	29,582	12,832	41,625	41,645

C Anhang zu Argon

C.1 Ergebnisse der NpT -Simulationen

Tabelle C.1: Ergebnisse der NpT -Simulationen. Aufgeführt sind die Ergebnisse für die berechneten Dichtewerte ρ_{calc} für jedes der vier Szenarien, deren Standardunsicherheiten u , die relativen Abweichungen $\Delta\rho$ der berechneten Dichtewerte von denen der Referenzzustandsgleichung [136] und die Standardunsicherheiten u bezogen auf die Referenzzustandsgleichung. Ebenfalls aufgeführt sind die Dichtewerte der Virialreihe nach Jäger [67]. Gasphasenwerte und Flüssigphasenwerte bei 100 K und 146 K bzw. unterkritische Drücke und überkritische Drücke im Falle der kritischen Isotherme bei 150,7 K sind durch eine gestrichelte Linie voneinander abgehoben. Die Werte sind graphisch in den Abbildungen 5.2 bis 5.8 dargestellt. Für den 95%-Vertrauensbereich multipliziere man die Standardunsicherheiten mit $k = 2,12$ für die Fälle 1 und 2, mit $k = 2,04$ für Fall 3 und mit $k = 1,99$ für Fall 4.

Szenario 1		Szenario 2				Szenario 3				Szenario 4				Virialgleichung					
p MPa	ρ_{EOS} kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	u kg/m ³	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ %	u kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ %	u kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ %	u kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ %	u kg/m ³	ρ_{vir} kg/m ³	$\frac{\Delta\rho}{\rho}$ %			
100 K																			
0,1	4,9152	4,9160	0,0003	0,017	0,0070	4,9152	0,0003	0,000	0,0062	4,9148	0,0001	-0,008	0,0012	4,9149	0,0004	-0,006	0,0076	4,9150	-0,004
0,2	10,074	10,079	0,0009	0,050	0,0089	10,075	0,0006	0,010	0,0060	10,073	0,0001	-0,010	0,0014	10,073	0,0009	-0,010	0,0093	10,073	-0,012
0,3	15,518	15,533	0,0016	0,100	0,0105	15,523	0,0014	0,035	0,0087	15,514	0,0003	-0,023	0,0017	15,515	0,0016	-0,016	0,0104	15,514	-0,023
0,4	1314,0	1415,7	0,1009	7,739	0,0077	1405,9	0,1096	6,993	0,0083	1320,5	0,0304	0,494	0,0023	1313,9	0,1563	-0,008	0,0119	21,291	-98,38
0,5	1314,4	1415,9	0,1600	7,720	0,0122	1405,9	0,1579	6,959	0,0120	1320,3	0,0262	0,447	0,0020	1314,2	0,1662	-0,017	0,0126	27,476	-97,91
1	1316,5	1417,4	0,1469	7,666	0,0112	1407,8	0,1404	6,937	0,0107	1322,7	0,0285	0,472	0,0022	1316,1	0,1473	-0,029	0,0112	71,503	-94,57
10	1349,4	1442,1	0,1463	6,869	0,0108	1432,8	0,1138	6,180	0,0084	1354,8	0,0231	0,399	0,0017	1349,2	0,1293	-0,016	0,0096		
20	1379,6	1465,8	0,1697	6,246	0,0123	1457,2	0,1086	5,623	0,0079	1384,1	0,0189	0,324	0,0014	1379,3	0,1162	-0,024	0,0084		
40	1428,2	1505,7	0,1363	5,429	0,0095	1497,8	0,1399	4,875	0,0098	1431,9	0,0179	0,261	0,0013	1427,6	0,1166	-0,040	0,0082		
68	1480,8	1551,2	0,1304	4,754	0,0088	1543,3	0,1293	4,221	0,0087	1483,7	0,0133	0,196	0,0009	1480,2	0,0920	-0,041	0,0062		

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1

		Szenario 1				Szenario 2				Szenario 3				Szenario 4				Virialgleichung	
p	ρ_{EOS}	ρ_{calc}	u	$\Delta\rho$	u	$\Delta\rho$	u	$\Delta\rho$	u	ρ_{calc}	u	$\Delta\rho$	u	ρ_{calc}	u	$\Delta\rho$	u	ρ_{vir}	$\Delta\rho$
$\frac{\text{MPa}}$	$\frac{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\text{kg/m}^3}{\text{kg/m}^3}$
146 K																			
1	35,749	35,797	0,0029	0,134	0,0081	35,776	0,0048	0,076	0,0133	35,755	0,0006	0,017	0,0017	35,749	0,0037	0,000	0,0104	35,745	-0,010
2	79,444	79,924	0,0151	0,604	0,0190	79,792	0,0193	0,438	0,0243	79,464	0,0020	0,025	0,0026	79,431	0,0154	-0,016	0,0194	79,427	-0,021
3	138,40	142,03	0,0605	2,623	0,0437	141,36	0,0620	2,139	0,0448	138,56	0,0084	0,116	0,0060	138,40	0,0484	0,000	0,0350	138,31	-0,066
4	251,16	1053,8	1,0167	319,6	0,4048	1040,9	1,4448	314,4	0,5753	278,28	2,9229	10,80	1,1638	249,88	0,4584	-0,510	0,1825	249,86	-0,516
5	891,26	1073,9	0,3927	20,49	0,0441	1063,2	0,4815	19,29	0,0540	902,47	0,1601	1,258	0,0180	891,63	0,8445	0,042	0,0948		
50	1251,5	1324,2	0,1190	5,809	0,0095	1318,6	0,1434	5,362	0,0115	1255,7	0,0193	0,336	0,0015	1250,9	0,1290	-0,048	0,0103		
100	1376,1	1437,0	0,0844	4,426	0,0061	1432,1	0,0589	4,069	0,0043	1379,1	0,0140	0,218	0,0010	1375,3	0,0925	-0,058	0,0067		
200	1519,6	1572,0	0,0841	3,448	0,0055	1567,2	0,0662	3,132	0,0044	1521,5	0,0130	0,125	0,0009	1519,1	0,0783	-0,033	0,0051		
250	1570,5	1620,3	0,1135	3,171	0,0072	1615,9	0,0794	2,891	0,0051	1572,1	0,0122	0,102	0,0008	1570,4	0,0705	-0,006	0,0045		
290	1605,7	1654,3	0,0682	3,027	0,0042	1650,0	0,0896	2,759	0,0056	1607,0	0,0144	0,081	0,0009	1606,0	0,0629	0,019	0,0039		
150,7 K																			
1	34,351	34,392	0,0032	0,119	0,0094	34,375	0,0027	0,070	0,0080	34,357	0,0005	0,017	0,0015	34,352	0,0039	0,003	0,0114	34,348	-0,008
2	75,300	75,675	0,0119	0,498	0,0158	75,547	0,0097	0,328	0,0128	75,316	0,0020	0,021	0,0026	75,289	0,0130	-0,015	0,0173	75,286	-0,018
3	127,49	129,69	0,0390	1,726	0,0306	129,26	0,0415	1,388	0,0326	127,56	0,0059	0,055	0,0046	127,44	0,0332	-0,039	0,0260	127,43	-0,049
4	204,92	223,66	0,2470	9,145	0,1205	220,15	0,1963	7,432	0,0958	205,47	0,0210	0,268	0,0102	204,49	0,1198	-0,210	0,0584	204,58	-0,164
5	669,01	1005,6	0,4376	50,31	0,0654	994,38	0,5832	48,63	0,0872	642,62	1,9775	-3,945	0,2956	592,42	9,6751	-11,45	1,4462		
50	1231,3	1303,4	0,1119	5,856	0,0091	1298,0	0,1301	5,417	0,0106	1235,7	0,0202	0,357	0,0016	1230,8	0,1099	-0,041	0,0089		
100	1361,2	1421,5	0,0880	4,430	0,0065	1416,7	0,0564	4,077	0,0041	1364,3	0,0117	0,228	0,0009	1360,3	0,0828	-0,066	0,0061		
200	1508,4	1560,2	0,0918	3,434	0,0061	1555,8	0,0585	3,142	0,0039	1510,1	0,0133	0,113	0,0009	1507,9	0,0817	-0,033	0,0054		
250	1560,3	1609,9	0,0526	3,179	0,0034	1605,5	0,0575	2,897	0,0037	1561,9	0,0119	0,103	0,0008	1560,1	0,0736	-0,013	0,0047		
300	1604,6	1652,4	0,0826	2,979	0,0051	1648,1	0,0884	2,711	0,0055	1605,8	0,0131	0,075	0,0008	1604,7	0,0712	0,006	0,0044		

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der Tabelle C.1

200 K																			
50	1023,7	1083,8	0,0784	5,871	0,0077	1080,4	0,1121	5,539	0,0110	1027,4	0,0215	0,361	0,0021	1023,5	0,1435	-0,020	0,0140	1050,7	2,637
100	1213,1	1265,1	0,0684	4,287	0,0056	1262,0	0,0758	4,031	0,0063	1216,2	0,0149	0,256	0,0012	1212,5	0,0826	-0,049	0,0068	1239,1	2,147
150	1321,0	1369,2	0,0909	3,649	0,0069	1366,1	0,0901	3,414	0,0068	1323,4	0,0135	0,182	0,0010	1320,0	0,0873	-0,076	0,0066	1341,2	1,530
200	1398,8	1444,5	0,0852	3,267	0,0061	1441,4	0,0501	3,045	0,0036	1400,5	0,0122	0,122	0,0009	1397,6	0,0719	-0,086	0,0051	1412,5	0,981
250	1460,5	1504,5	0,0679	3,013	0,0047	1501,4	0,0587	2,800	0,0040	1461,7	0,0115	0,082	0,0008	1459,3	0,0651	-0,082	0,0045	1467,8	0,500
300	1512,0	1554,6	0,0457	2,817	0,0030	1551,5	0,0594	2,612	0,0039	1512,8	0,0104	0,053	0,0007	1510,8	0,0771	-0,079	0,0051	1513,2	0,078
400	1595,9	1636,4	0,0452	2,538	0,0028	1633,3	0,0583	2,344	0,0037	1596,1	0,0127	0,013	0,0008	1595,1	0,0672	-0,050	0,0042	1585,5	-0,654
500	1663,4	1702,4	0,0786	2,345	0,0047	1699,4	0,0554	2,164	0,0033	1663,1	0,0106	-0,018	0,0006	1662,8	0,0639	-0,036	0,0038	1642,4	-1,264
600	1720,4	1758,2	0,0721	2,197	0,0042	1755,2	0,0722	2,023	0,0042	1719,4	0,0105	-0,058	0,0006	1720,2	0,0671	-0,012	0,0039	1689,6	-1,793
620	1730,8	1768,5	0,0707	2,178	0,0041	1765,5	0,0670	2,005	0,0039	1729,9	0,0106	-0,052	0,0006	1730,7	0,0743	-0,006	0,0043	1698,1	-1,888
340 K																			
100	886,05	911,40	0,0707	2,861	0,0080	910,19	0,0819	2,724	0,0092	888,04	0,0123	0,225	0,0014	886,10	0,0806	0,006	0,0091	885,17	-0,099
200	1149,4	1179,6	0,0543	2,627	0,0047	1178,2	0,0725	2,506	0,0063	1151,3	0,0109	0,165	0,0010	1149,0	0,0745	-0,035	0,0065	1144,8	-0,399
300	1298,6	1329,4	0,0436	2,372	0,0034	1328,1	0,0632	2,272	0,0049	1300,0	0,0114	0,108	0,0009	1297,6	0,0617	-0,077	0,0048	1289,2	-0,726
400	1404,6	1435,2	0,0531	2,179	0,0038	1433,8	0,0546	2,079	0,0039	1405,1	0,0104	0,036	0,0007	1403,3	0,0618	-0,093	0,0044	1390,0	-1,039
500	1487,8	1517,8	0,0468	2,016	0,0031	1516,4	0,0422	1,922	0,0028	1487,6	0,0097	-0,013	0,0006	1486,1	0,0545	-0,114	0,0037	1468,0	-1,334
600	1556,6	1586,2	0,0570	1,902	0,0037	1584,5	0,0489	1,792	0,0031	1555,6	0,0087	-0,064	0,0006	1554,7	0,0535	-0,122	0,0034	1531,7	-1,599
700	1615,6	1644,7	0,0439	1,801	0,0027	1643,0	0,0515	1,696	0,0032	1614,0	0,0092	-0,099	0,0006	1613,6	0,0591	-0,124	0,0037	1585,8	-1,844
800	1667,4	1696,0	0,0398	1,715	0,0024	1694,5	0,0587	1,625	0,0035	1665,3	0,0084	-0,126	0,0005	1665,5	0,0494	-0,114	0,0030	1632,9	-2,070
900	1713,8	1741,9	0,0689	1,640	0,0040	1740,3	0,0517	1,546	0,0030	1711,1	0,0106	-0,158	0,0006	1711,8	0,0486	-0,117	0,0028	1674,6	-2,286
1000	1755,8	1783,6	0,0630	1,583	0,0036	1782,0	0,0399	1,492	0,0023	1752,6	0,0083	-0,182	0,0005	1754,0	0,0512	-0,103	0,0029	1712,2	-2,484
700 K																			
100	507,15	510,71	0,0477	0,702	0,0094	510,59	0,0377	0,678	0,0074	507,39	0,0072	0,047	0,0014	507,07	0,0401	-0,016	0,0079	507,06	-0,018
200	780,42	789,93	0,0658	1,219	0,0084	789,63	0,0725	1,180	0,0093	781,50	0,0094	0,138	0,0012	780,84	0,0529	0,054	0,0068	780,54	0,015
300	955,70	969,48	0,0275	1,442	0,0029	969,04	0,0378	1,396	0,0040	957,54	0,0098	0,193	0,0010	956,44	0,0558	0,077	0,0058	955,83	0,013
400	1083,5	1100,1	0,0435	1,532	0,0040	1099,6	0,0723	1,486	0,0067	1085,9	0,0087	0,222	0,0008	1084,6	0,0563	0,102	0,0052	1083,2	-0,025
500	1184,2	1202,5	0,0436	1,545	0,0037	1202,1	0,0436	1,512	0,0037	1186,7	0,0078	0,211	0,0007	1185,4	0,0619	0,101	0,0052	1183,0	-0,098
600	1267,4	1287,0	0,0445	1,546	0,0035	1286,5	0,0614	1,507	0,0048	1269,8	0,0098	0,189	0,0008	1268,6	0,0588	0,095	0,0046	1265,1	-0,183
700	1338,6	1358,9	0,0601	1,517	0,0045	1358,4	0,0454	1,479	0,0034	1340,8	0,0092	0,164	0,0007	1339,6	0,0566	0,075	0,0042	1334,8	-0,287
800	1400,9	1421,7	0,0425	1,485	0,0030	1421,2	0,0316	1,449	0,0023	1402,5	0,0094	0,114	0,0007	1401,7	0,0564	0,057	0,0040	1395,4	-0,395
900	1456,4	1477,3	0,0553	1,435	0,0038	1476,8	0,0254	1,401	0,0017	1457,7	0,0087	0,089	0,0006	1456,9	0,0548	0,034	0,0038	1449,0	-0,507
1000	1506,5	1527,5	0,0551	1,394	0,0037	1526,9	0,0413	1,354	0,0027	1507,1	0,0088	0,040	0,0006	1506,8	0,0544	0,020	0,0036	1497,2	-0,619

Tabelle C.2: Konvergenzstudie des Einflusses des Dreikörperabschneideradius $r_{\text{cut},3\text{K}}$ auf die Dichtewerte der NpT -Simulationen. Für die Berechnungen mit $r_{\text{cut},3\text{K}}$ bei zwei, drei und vier Achtern der Simulationsboxlänge L sind die berechneten Dichtewerte ρ_{calc} , deren Abweichungen $\Delta\rho$ von der Referenzzustandsgleichung [136] und die zugehörigen Standardunsicherheiten u der berechneten Dichtewerte gegeben. Weiterhin sind die Differenzen der berechneten Dichtewerte $\Delta\rho_{2/8-3/8}$ und $\Delta\rho_{3/8-4/8}$ aufgeführt sowie deren relative Abweichungen zu den Werten der Referenzzustandsgleichung wie sie in Abbildung 5.9 abgebildet sind. Die Gasphasendichtewerte bei 146 K und 150,7 K weisen Dichteunterschiede zwischen den drei Rechnungen in der Größenordnung ihrer 95%-Vertrauensintervalle ($k=2, 12 \times u$) auf. Die Werte dichter Phasengebiete zeigen konvergentes Verhalten hin zu größeren Dreikörperabschneideradien und sind bei $r_{\text{cut},3\text{K}} = 1/2 \cdot L$ unter Annahme der Trendfortsetzung praktisch auf innerhalb ihrer erweiterten Unsicherheiten (Erweiterungsfaktor $k = 2, 04$) konvergiert.

		$r_{\text{cut},3\text{K}} = 2/8 \cdot L$				$r_{\text{cut},3\text{K}} = 3/8 \cdot L$				$r_{\text{cut},3\text{K}} = 4/8 \cdot L$					
p MPa	ρ_{EOS} kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta\rho}{\%}$	u kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta\rho}{\%}$	u kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta\rho}{\%}$	u kg/m ³	$\frac{\Delta\rho_{2/8-3/8}}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\Delta\rho_{3/8-4/8}}{\text{kg/m}^3}$	$\frac{\Delta\rho_{2/8-3/8}}{\%}$	$\frac{\Delta\rho_{3/8-4/8}}{\%}$	
146 K															
1	35,749	35,754	0,014	0,0028	35,751	0,006	0,0037	35,755	0,017	0,0034	-0,003	0,004	-0,008	0,011	
2	79,444	79,441	-0,004	0,0107	79,464	0,025	0,0110	79,464	0,025	0,0115	0,023	0,000	0,029	0,000	
3	138,40	138,50	0,072	0,0464	138,49	0,065	0,0604	138,56	0,116	0,0473	-0,010	0,070	-0,007	0,051	
4	251,16	310,77	23,73	38,748	275,81	9,814	17,553	278,28	10,80	16,535	-34,96	2,47	-13,92	0,983	
5	891,26	924,40	3,718	0,5753	907,56	1,829	0,7170	902,47	1,258	0,9055	-16,84	-5,09	-1,889	-0,571	
50	1251,5	1262,3	0,863	0,0904	1256,9	0,431	0,0604	1255,7	0,336	0,1093	-5,4	-1,2	-0,431	-0,096	
100	1376,1	1384,3	0,596	0,0725	1380,0	0,283	0,0702	1379,1	0,218	0,0790	-4,3	-0,9	-0,312	-0,065	
200	1519,6	1526,0	0,421	0,0896	1522,3	0,178	0,0739	1521,5	0,125	0,0734	-3,7	-0,8	-0,243	-0,053	
250	1570,5	1576,5	0,382	0,0698	1572,8	0,146	0,0688	1572,1	0,102	0,0692	-3,7	-0,7	-0,236	-0,045	
290	1605,7	1611,5	0,361	0,0775	1607,9	0,137	0,0539	1607,0	0,081	0,0813	-3,6	-0,9	-0,224	-0,056	
150,7 K															
1	34,351	34,357	0,017	0,0041	34,357	0,017	0,0028	34,357	0,017	0,0030	0,000	0,000	0,000	0,000	
2	75,300	75,305	0,007	0,0131	75,295	-0,007	0,0137	75,316	0,021	0,0111	-0,010	0,021	-0,013	0,028	
3	127,49	127,61	0,094	0,0330	127,56	0,055	0,0292	127,56	0,055	0,0332	-0,05	0,00	-0,039	0,000	
4	204,92	205,70	0,381	0,1203	205,50	0,283	0,1438	205,47	0,268	0,1186	-0,20	-0,03	-0,098	-0,015	
5	669,01	758,70	13,41	4,5268	679,88	1,625	8,1363	642,62	-3,945	11,187	-78,82	-37,26	-11,78	-5,569	
50	1231,3	1242,1	0,877	0,1022	1236,9	0,455	0,1290	1235,7	0,357	0,1141	-5,2	-1,2	-0,422	-0,097	
100	1361,2	1369,6	0,617	0,0831	1365,1	0,287	0,0904	1364,3	0,228	0,0659	-4,5	-0,8	-0,331	-0,059	
200	1508,4	1514,9	0,431	0,0592	1511,2	0,186	0,0676	1510,1	0,113	0,0751	-3,7	-1,1	-0,245	-0,073	
250	1560,3	1566,1	0,372	0,0772	1562,6	0,147	0,0753	1561,9	0,103	0,0673	-3,5	-0,7	-0,224	-0,045	
300	1604,6	1610,1	0,343	0,0649	1606,5	0,118	0,0714	1605,8	0,075	0,0742	-3,6	-0,7	-0,224	-0,044	

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Fortsetzung der Tabelle C.2

	$r_{\text{cut},3\text{K}} = 2/8 \cdot L$				$r_{\text{cut},3\text{K}} = 3/8 \cdot L$				$r_{\text{cut},3\text{K}} = 4/8 \cdot L$			
p MPa	ρ_{EOS} kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$ %	u kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta \rho}{\rho}$ %	u kg/m ³	ρ_{calc} kg/m ³	$\frac{\Delta \rho_{2/8-3/8}}{\rho_{2/8-3/8}}$ kg/m ³	$\frac{\Delta \rho_{3/8-4/8}}{\rho_{3/8-4/8}}$ kg/m ³	$\frac{\Delta \rho_{2/8-3/8}}{\rho_{2/8-3/8}}$ %	$\frac{\Delta \rho_{3/8-4/8}}{\rho_{3/8-4/8}}$ %

200 K												
50	1023,7	1032,8	0,889	0,1030	1028,5	0,469	0,1207	1027,4	0,361	0,1216	-4,3	-1,1
100	1213,1	1220,8	0,635	0,0862	1216,9	0,313	0,0670	1216,2	0,256	0,0845	-3,9	-0,7
150	1321,0	1327,6	0,500	0,0524	1324,2	0,242	0,0562	1323,4	0,182	0,0765	-3,4	-0,8
200	1398,8	1404,5	0,407	0,0759	1401,2	0,172	0,0653	1400,5	0,122	0,0693	-3,3	-0,7
250	1460,5	1465,7	0,356	0,0537	1462,4	0,130	0,0553	1461,7	0,082	0,0650	-3,3	-0,7
300	1512,0	1516,7	0,311	0,0700	1513,5	0,099	0,0602	1512,8	0,053	0,0590	-3,2	-0,7
400	1595,9	1599,8	0,244	0,0689	1596,8	0,056	0,0726	1596,1	0,013	0,0720	-3,0	-0,7
500	1663,4	1666,7	0,198	0,0561	1663,7	0,018	0,0623	1663,1	-0,018	0,0602	-3,0	-0,6
600	1720,4	1723,1	0,157	0,0485	1720,2	-0,012	0,0685	1719,4	-0,058	0,0595	-2,9	-0,8
620	1730,8	1733,6	0,162	0,0786	1730,5	-0,017	0,0529	1729,9	-0,052	0,0600	-3,1	-0,6

340 K												
100	886,05	889,94	0,439	0,0445	888,31	0,255	0,0795	888,04	0,225	0,0694	-1,6	-0,3
200	1149,4	1153,9	0,392	0,0723	1151,7	0,200	0,0820	1151,3	0,165	0,0619	-2,2	-0,4
300	1298,6	1302,8	0,323	0,0553	1300,4	0,139	0,0598	1300,0	0,108	0,0644	-2,4	-0,4
400	1404,6	1408,0	0,242	0,0559	1405,6	0,071	0,0690	1405,1	0,036	0,0586	-2,4	-0,5
500	1487,8	1490,3	0,168	0,0431	1488,0	0,013	0,0447	1487,6	-0,013	0,0546	-2,3	-0,4
600	1556,6	1558,5	0,122	0,0497	1556,1	-0,032	0,0476	1555,6	-0,064	0,0493	-2,4	-0,5
700	1615,6	1616,8	0,074	0,0517	1614,5	-0,068	0,0513	1614,0	-0,099	0,0518	-2,3	-0,5
800	1667,4	1668,2	0,048	0,0539	1665,7	-0,102	0,0450	1665,3	-0,126	0,0473	-2,5	-0,4
900	1713,8	1714,1	0,018	0,0528	1711,6	-0,128	0,0522	1711,1	-0,158	0,0598	-2,5	-0,5
1000	1755,8	1755,4	-0,023	0,0440	1753,1	-0,154	0,0357	1752,6	-0,182	0,0468	-2,3	-0,5

700 K												
100	507,15	507,60	0,089	0,0479	507,41	0,051	0,0380	507,39	0,047	0,0407	-0,19	-0,02
200	780,42	782,14	0,220	0,0486	781,72	0,167	0,0389	781,50	0,138	0,0530	-0,42	-0,22
300	955,70	958,64	0,308	0,0356	957,65	0,204	0,0396	957,54	0,193	0,0552	-0,99	-0,11
400	1083,5	1087,2	0,341	0,0542	1086,2	0,249	0,0425	1085,9	0,222	0,0494	-1,0	-0,3
500	1184,2	1188,1	0,329	0,0496	1186,9	0,228	0,0546	1186,7	0,211	0,0442	-1,2	-0,2
600	1267,4	1271,5	0,323	0,0527	1270,1	0,213	0,0513	1269,8	0,189	0,0556	-1,4	-0,3
700	1338,6	1342,5	0,291	0,0540	1341,0	0,179	0,0421	1340,8	0,164	0,0520	-1,5	-0,2
800	1400,9	1404,3	0,243	0,0599	1402,9	0,143	0,0530	1402,5	0,114	0,0510	-1,4	-0,4
900	1456,4	1459,4	0,206	0,0448	1457,9	0,103	0,0391	1457,7	0,089	0,0494	-1,5	-0,2
1000	1506,5	1509,1	0,173	0,0522	1507,5	0,066	0,0337	1507,1	0,040	0,0496	-1,6	-0,4

-0,030												
-0,035												
-0,031												
-0,036												
-0,027												
-0,032												
-0,031												
-0,024												
-0,029												
-0,028												
-0,004												
-0,028												
-0,012												
-0,028												
-0,017												
-0,024												
-0,015												
-0,029												
-0,014												
-0,106												
-0,027												

Literatur

- ¹P. J. Mohr, B. N. Taylor und D. B. Newell, “Codata recommended values of the fundamental physical constants: 2010a)”, J. Phys. Chem. Ref. Data **41**, 043109 (2012).
- ²J.-P. Crusius, R. Hellmann, E. Hassel und E. Bich, “Intermolecular potential energy surface and thermophysical properties of ethylene oxide”, J. Chem. Phys. **141**, 164322 (2014).
- ³J.-P. Crusius, R. Hellmann, E. Hassel und E. Bich, “*Ab initio* intermolecular potential energy surface and thermophysical properties of nitrous oxide”, J. Chem. Phys. **142**, 244307 (2015).
- ⁴I. N. Levine, *Quantum chemistry*, 5. Aufl. (Upper Saddle River: Prentice Hall, 1999).
- ⁵C. Møller und M. S. Plesset, “Note on an approximation treatment for many-electron systems”, Phys. Rev. **46**, 618 (1934).
- ⁶S. F. Boys und F. Bernardi, “The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors”, Mol. Phys. **19**, 553–566 (1970).
- ⁷T. H. Dunning Jr, “Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen”, J. Chem. Phys. **90**, 1007–1023 (1989).
- ⁸K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li und T. L. Windus, “Basis set exchange: a community database for computational sciences”, J. Chem. Inf. Model. **47**, 1045–1052 (2007).
- ⁹D. Feller, “The role of databases in support of computational chemistry calculations”, J. Comput. Chem. **17**, 1571–1586 (1996).
- ¹⁰R. A. Kendall, T. H. Dunning, Jr. und R. J. Harrison, “Electron Affinities of the First-Row Atoms Revisited. Systematic Basis Sets and Wave Functions”, J. Chem. Phys. **96**, 6796–6806 (1992).

- ¹¹F.-M. Tao, “On the use of bond functions in molecular calculations”, J. Chem. Phys. **98**, 2481–2483 (1993).
- ¹²F.-M. Tao und Y.-K. Pan, “Møller–Plesset perturbation investigation of the He₂ potential and the role of midbond basis functions”, J. Chem. Phys. **97**, 4989–4995 (1992).
- ¹³F.-M. Tao und W. Klemperer, “*Ab initio* search for the equilibrium structure of the ammonia dimer”, J. Chem. Phys. **99**, 5976–5982 (1993).
- ¹⁴B. Jeziorski, R. Moszynski und K. Szalewicz, “Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der Waals complexes”, Chem. Rev. **94**, 1887–1930 (1994).
- ¹⁵E. A. Mason und T. H. Spurling, *The virial equation of state*, Bd. 2, International Encyclopedia of Physical Chemistry and Chemical Physics, Topic 10: The Fluid State (Pergamon, Oxford, 1969).
- ¹⁶R. P. Feynman und A. R. Hibbs, *Quantum mechanics and path integrals* (McGraw-Hill, New York, 1965).
- ¹⁷J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird und M. G. Mayer, *Molecular theory of gases and liquids*, Bd. 26 (Wiley, New York, 1954).
- ¹⁸E. A. Uehling und G. E. Uhlenbeck, “Transport phenomena in Einstein-Bose and Fermi-Dirac gases. I”, Phys. Rev. **43**, 552 (1933).
- ¹⁹C. F. Curtiss, “The classical Boltzmann equation of a gas of diatomic molecules”, J. Chem. Phys. **75**, 376–378 (1981).
- ²⁰C. F. Curtiss, “The classical Boltzmann equation of a molecular gas”, J. Chem. Phys. **97**, 1416–1419 (1992).
- ²¹Y. Kagan und L. A. Maksimov, “Kinetic theory of gases taking into account rotational degrees of freedom in an external field”, Sov. Phys. JETP **24** (1967).
- ²²Y. Kagan und L. A. Maksimov, “Kinetic theory of gases with rotational degrees of freedom”, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **60**, 1339–1351 (1971).
- ²³L. Waldmann, “Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck”, in *Thermodynamik der Gase* (Springer, 1958), S. 295–514.
- ²⁴L. Waldmann, “Die Boltzmann-Gleichung für Gase aus Spinteilchen”, Z. Naturforsch. **13**, 609–620 (1958).

- ²⁵R. F. Snider, “Quantum-mechanical modified Boltzmann equation for degenerate internal states”, J. Chem. Phys. **32**, 1051–1060 (1960).
- ²⁶S. Chapman, “On the law of distribution of molecular velocities, and on the theory of viscosity and thermal conduction, in a non-uniform simple monatomic gas”, Phil. Trans. Roy. Soc. **A216**, 279–348 (1916).
- ²⁷D. Enskog, “Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen”, Diss. (Uppsala, Almqvist und Wiksell, 1917).
- ²⁸F. R. W. McCourt, J. J. M. Beenakker, W. E. Köhler und I. Kušćer, *Nonequilibrium phenomena in polyatomic gases*, Bd. I: Dilute Gases (Clarendon Press, Oxford, 1990).
- ²⁹S. Chapman und T. G. Cowling, *The mathematical theory of non-uniform gases: an account of the kinetic theory of viscosity, thermal conduction and diffusion in gases* (Cambridge University Press, 1970).
- ³⁰J. H. Ferziger und H. G. Kaper, *Mathematical theory of transport processes in gases* (North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972).
- ³¹F. R. Meeks, T. J. Cleland, K. E. Hutchinson und W. L. Taylor, “On the quantum cross sections in dilute gases”, J. Chem. Phys. **100**, 3813–3820 (1994).
- ³²C. F. Curtiss, “Classical, diatomic molecule, kinetic theory cross sections”, J. Chem. Phys. **75**, 1341–1346 (1981).
- ³³E. L. Heck und A. S. Dickinson, “Transport and relaxation cross-sections for pure gases of linear molecules”, Comput. Phys. Commun. **95**, 190–220 (1996).
- ³⁴A. S. Dickinson, R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel, “Transport properties of asymmetric-top molecules”, Phys. Chem. Chem. Phys. **9**, 2836–2843 (2007).
- ³⁵R. Hellmann, “*Ab initio*-Berechnung der Wechselwirkungspotentiale von Helium, Neon und Methan sowie theoretische Untersuchungen zu ihren thermophysikalischen Eigenschaften und denen von Wasserdampf”, Diss. (Universität Rostock, 2009).
- ³⁶R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, A. S. Dickinson und V. Vesovic, “Calculation of the transport and relaxation properties of methane. I. Shear viscosity, viscomagnetic effects, and self-diffusion”, J. Chem. Phys. **129**, 064302 (2008).
- ³⁷R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, A. S. Dickinson und V. Vesovic, “Calculation of the transport and relaxation properties of dilute water vapor”, J. Chem. Phys. **131**, 014303 (2009).

- ³⁸R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel, A. S. Dickinson und V. Vesovic, “Calculation of the transport and relaxation properties of methane. II. Thermal conductivity, thermomagnetic effects, volume viscosity, and nuclear-spin relaxation”, J. Chem. Phys. **130**, 124309 (2009).
- ³⁹R. Hellmann, E. Bich, E. Vogel und V. Vesovic, “*Ab initio* intermolecular potential energy surface and thermophysical properties of hydrogen sulfide”, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 13749–13758 (2011).
- ⁴⁰R. Hellmann, “*Ab initio* potential energy surface for the nitrogen molecule pair and thermophysical properties of nitrogen gas”, Mol. Phys. **111**, 387–401 (2013).
- ⁴¹R. Hellmann, “*Ab initio* potential energy surface for the carbon dioxide molecule pair and thermophysical properties of dilute carbon dioxide gas”, Chem. Phys. Lett. **613**, 133–138 (2014).
- ⁴²F. R. W. McCourt, V. Vesovic, W. A. Wakeham, A. S. Dickinson und M. Mustafa, “Quantum mechanical calculations of effective collision cross-sections for He-N₂ interaction: Part I. Viscomagnetic effect”, Mol. Phys. **72**, 1347–1364 (1991).
- ⁴³V. Vesovic, W. A. Wakeham, A. S. Dickinson, F. R. W. McCourt und M. Thachuk, “Quantum mechanical calculation of generalized collision cross-sections for the He-N₂ interaction. Part II. Thermomagnetic effect”, Mol. Phys. **84**, 553–576 (1995).
- ⁴⁴D. A. Lashof und D. R. Ahuja, “Relative contributions of greenhouse gas emissions to global warming”, Nature **344**, 529–531 (1990).
- ⁴⁵A. R. Ravishankara, J. S. Daniel und R. W. Portmann, “Nitrous Oxide (N₂O): The Dominant Ozone-Depleting Substance Emitted in the 21st Century”, Science **326**, 123–125 (2009).
- ⁴⁶Z. S. Huang und R. E. Miller, “The structure of the nitrous oxide dimer from sub-doppler resolution infrared spectroscopy”, J. Chem. Phys. **89**, 5408–5416 (1988).
- ⁴⁷N. R. Walker, A. J. Minei, S. E. Novick und A. C. Legon, “Microwave spectrum and structure of the polar N₂O dimer”, J. Mol. Spectrosc. **251**, 153–158 (2008).
- ⁴⁸H. Valdés und J. A. Sordo, “The N₂O-N₂O, N₂O-SO₂, and (N₂O)₂-SO₂ van der waals complexes: An *ab initio* theoretical analysis”, J. Phys. Chem. A **108**, 2062–2071 (2004).

- ⁴⁹G. M. Berner, A. L. L. East, M. Afshari, M. Dehghany, N. Moazzen-Ahmadi und A. R. W. McKellar, “Nitrous oxide dimer: An *ab initio* coupled-cluster study of isomers, interconversions, and infrared fundamental bands, and experimental observation of a new fundamental for the polar isomer”, J. Chem. Phys. **130**, 164305 (2009).
- ⁵⁰R. Dawes, X.-G. Wang, A. W. Jasper und T. Carrington, Jr., “Nitrous oxide dimer: A new potential energy surface and rovibrational spectrum of the nonpolar isomer”, J. Chem. Phys. **133**, 134304 (2010).
- ⁵¹L. Zheng, Y. Lu, S.-Y. Lee, H. Fu und M. Yang, “Theoretical studies of the N₂O van der Waals dimer: *Ab initio* potential energy surface, intermolecular vibrations and rotational transition frequencies”, J. Chem. Phys. **134**, 054311 (2011).
- ⁵²T. B. Adler, G. Knizia und H.-J. Werner, “A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation”, J. Chem. Phys. **127**, 221106 (2007).
- ⁵³K. Raghavachari, G. W. Trucks, J. A. Pople und M. Head-Gordon, “A fifth-order perturbation comparison of electron correlation theories”, Chem. Phys. Lett. **157**, 479–483 (1989).
- ⁵⁴K. A. Peterson, T. B. Adler und H.-J. Werner, “Systematically convergent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: The atoms H, He, B–Ne, and Al–Ar”, J. Chem. Phys. **128**, 084102 (2008).
- ⁵⁵E. M. Mas und K. Szalewicz, “Effects of monomer geometry and basis set saturation on computed depth of water dimer potential”, J. Chem. Phys. **104**, 7606–7614 (1996).
- ⁵⁶M. Jeziorska, P. Jankowski, K. Szalewicz und B. Jeziorski, “On the optimal choice of monomer geometry in calculations of intermolecular interaction energies: rovibrational spectrum of Ar-HF from two- and three-dimensional potentials”, J. Chem. Phys. **113**, 2957–2968 (2000).
- ⁵⁷R. Bukowski, K. Szalewicz, G. C. Groenenboom und A. van der Avoird, “Polarizable interaction potential for water from coupled cluster calculations. I. Analysis of dimer potential energy surface”, J. Chem. Phys. **128**, 094313 (2008).
- ⁵⁸R. Bukowski, K. Szalewicz, G. C. Groenenboom und A. van der Avoird, “Polarizable interaction potential for water from coupled cluster calculations. II. Applications to dimer spectra, virial coefficients, and simulations of liquid water”, J. Chem. Phys. **128**, 094314 (2008).

- ⁵⁹K. A. Peterson und T. H. Dunning, Jr., “Accurate correlation consistent basis sets for molecular core–valence correlation effects: The second row atoms Al–Ar, and the first row atoms B–Ne revisited”, J. Chem. Phys. **117**, 10548–10560 (2002).
- ⁶⁰B. T. Chang, O. Akin-Ojo, R. Bukowski und K. Szalewicz, “Potential energy surface and rovibrational spectrum of He–N₂O dimer”, J. Chem. Phys. **119**, 11654–11670 (2003).
- ⁶¹A. Halkier, T. Helgaker, P. Jørgensen, W. Klopper, H. Koch, J. Olsen und A. K. Wilson, “Basis-set convergence in correlated calculations on Ne, N₂, and H₂O”, Chem. Phys. Lett. **286**, 243–252 (1998).
- ⁶²Siehe Zusatzmaterial unter <http://dx.doi.org/10.1063/1.4922830> für die Parameter, die Gleichgewichtsstrukturen und eine Fortran 90-Routine der analytischen Potentialfunktion, Details der Multipolmomentanalyse, Ergebnisse der *ab initio*-Berechnungen für alle 2018 Punkte die für die Anpassung der analytischen Potentialfunktion genutzt wurden sowie Tabellen aller berechneten Werte thermophysikalischer Eigenschaften.
- ⁶³CFOUR, Coupled-Cluster techniques for Computational Chemistry, a quantum-chemical program package by J. F. Stanton, J. Gauss, M. E. Harding, P. G. Szalay with contributions from A. A. Auer, R. J. Bartlett, U. Benedikt, C. Berger, D. E. Bernholdt, Y. J. Bomble, O. Christiansen, M. Heckert, O. Heun, C. Huber, T.-C. Jagau, D. Jonsson, J. Jusélius, K. Klein, W. J. Lauderdale, D.A. Matthews, T. Metzroth, D. P. O’Neill, D. R. Price, E. Prochnow, K. Ruud, F. Schiffmann, S. Stopkiewicz, A. Tajti, J. Vázquez, F. Wang, J. D. Watts and the integral packages *molecule* (J. Almlöf and P. R. Taylor), *props* (P. R. Taylor), *abacus* (T. Helgaker, H. J. Aa. Jensen, P. Jørgensen, and J. Olsen), and ECP routines by A. V. Mitin and C. van Wüllen. For the current version, see <http://www.cfour.de>.
- ⁶⁴K. T. Tang und J. P. Toennies, “An improved simple model for the van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients”, J. Chem. Phys. **80**, 3726–3741 (1984).
- ⁶⁵G. Zeiss und W. J. Meath, “Dispersion energy constants C₆ (A, B), dipole oscillator strength sums and refractivities for Li, N, O, H₂, N₂, O₂, NH₃, H₂O, NO and N₂O”, Mol. Phys. **33**, 1155–1176 (1977).
- ⁶⁶J. K. Singh und D. A. Kofke, “Mayer sampling: Calculation of cluster integrals using free-energy perturbation methods”, Phys. Rev. Lett. **92**, 220601 (2004).

- ⁶⁷B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel, “*Ab initio* virial equation of state for argon using a new nonadditive three-body potential”, J. Chem. Phys. **135**, 084308 (2011).
- ⁶⁸E. Hunter, “The thermal decomposition of nitrous oxide at pressures up to forty atmospheres”, Proc. R. Soc. London, Ser. A **144**, 386–412 (1934).
- ⁶⁹G. Di Nicola, G. Giuliani, F. Polonara und R. Stryjek, “Second and third virial coefficients for the R41+N₂O system”, Fluid Phase Equilib.. **225**, 69–75 (2005).
- ⁷⁰J. J. Hurly, “Thermodynamic properties of gaseous nitrous oxide and nitric oxide from speed-of-sound measurements”, Int. J. Thermophys. **24**, 1611–1635 (2003).
- ⁷¹E. C. Ihmels und J. Gmehling, “Densities of sulfur hexafluoride and dinitrogen monoxide over a wide temperature and pressure range in the sub- and supercritical states”, Int. J. Thermophys. **23**, 709–743 (2002).
- ⁷²E. Elias, N. Hoang, J. Sommer und B. Schramm, “Die zweiten Virialkoeffizienten von Helium-Gasmischungen im Bereich unterhalb Zimmertemperatur”, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem. **90**, 342–351 (1986).
- ⁷³S. Kirouac und T. K. Bose, “Dielectric and pressure virial coefficients of imperfect gases. Pure N₂O”, J. Chem. Phys. **59**, 3043–3047 (1973).
- ⁷⁴H. W. Schamp, Jr., E. A. Mason und K. Su, “Compressibility and intermolecular forces in gases. II. Nitrous oxide”, Phys. Fluids **5**, 769–775 (1962).
- ⁷⁵E. J. Couch und K. A. Kobe, “Volumetric behavior of nitrous oxide. Pressure-volume isotherms at high pressures.”, J. Chem. Eng. Data **6**, 229–233 (1961).
- ⁷⁶B. L. Turlington und J. J. McKetta, “The compressibility of carbon dioxide and nitrous oxide at low pressures”, AIChE J. **7**, 336–337 (1961).
- ⁷⁷H. L. Johnston und H. R. Weimer, “Low pressure data of state of nitric oxide and of nitrous oxide between their boiling points and room temperature”, J. Am. Chem. Soc. **56**, 625–630 (1934).
- ⁷⁸J. H. Dymond, K. N. Marsh, R. C. Wilhoit und K. C. Wong, in *Landolt-Börnstein: numerical data and functional relationships in science and technology: new series*, Bd. 21A: Virial Coefficients of Pure Gases, hrsg. von M. Frenkel und K. N. Marsh, Group IV: Physical Chemistry (Springer, Berlin–Heidelberg–New York, 2002), S. 72.

- ⁷⁹Z. Liang und H.-L. Tsai, “Molecular dynamics simulations of self-diffusion coefficient and thermal conductivity of methane at low and moderate densities”, *Fluid Phase Equilib.* **297**, 40–45 (2010).
- ⁸⁰Z. Liang und H.-L. Tsai, “The vibrational contribution to the thermal conductivity of a polyatomic fluid”, *Mol. Phys.* **108**, 1707–1714 (2010).
- ⁸¹R. Hellmann und E. Bich, “An improved kinetic theory approach for calculating the thermal conductivity of polyatomic gases”, *Mol. Phys.* **113**, 176–183 (2015).
- ⁸²A. O. Rankine, “On the similarity between carbon dioxide and nitrous oxide”, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **98**, 369–374 (1921).
- ⁸³J. J. Hurly, “Viscosity and speed of sound of gaseous nitrous oxide and nitrogen trifluoride measured with a greenspan viscometer”, *Int. J. Thermophys.* **25**, 625–641 (2004).
- ⁸⁴M. Takahashi, N. Shibasaki-Kitakawa, C. Yokoyama und S. Takahashi, “Viscosity of gaseous nitrous oxide from 298.15 K to 398.15 K at pressures up to 25 MPa”, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 1495–1498 (1996).
- ⁸⁵C. Yokoyama, M. Takahashi und S. Takahashi, “Viscosity of nitrous oxide in the critical region”, *Int. J. Thermophys.* **15**, 603–626 (1994).
- ⁸⁶A. Boushehri, J. Bzowski, J. Kestin und E. A. Mason, “Equilibrium and transport properties of eleven polyatomic gases at low density”, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **16**, 445–466 (1987).
- ⁸⁷A. A. Clifford, P. Gray und A. C. Scott, “Viscosities of gaseous nitric oxide, nitrous oxide and sulphur dioxide at high temperatures”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **77**, 997–1001 (1981).
- ⁸⁸J. Kestin und W. A. Wakeham, “The viscosity of three polar gases”, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 573–576 (1979).
- ⁸⁹E. J. Harris, G. C. Hope, D. W. Gough und E. B. Smith, “Viscosity of gaseous carbon dioxide, sulphur hexafluoride and nitrous oxide at low temperatures”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **75**, 892–897 (1979).
- ⁹⁰C. J. G. Raw und C. P. Ellis, “High-Temperature Gas Viscosities. I. Nitrous Oxide and Oxygen”, *J. Chem. Phys.* **28**, 1198 (1958).
- ⁹¹H. L. Johnston und K. E. McClosky, “Viscosities of Several Common Gases between 90°K and Room Temperature”, *J. Phys. Chem.* **44**, 1038 (1940).

- ⁹²M. Trautz und F. Kurz, “Viscosity, Thermal conductivity and Diffusion of Gas Mixture XV. Viscosity of H_2 , N_2O , CO_2 and C_3H_8 and their binary mixtures.”, Ann. Phys. **9**, 981–1003 (1931).
- ⁹³H. Vogel, “On the viscosity of several gases and its temperature dependence at low temperature.”, Ann. Phys. **43**, 1235–1272 (1914).
- ⁹⁴W. J. Fisher, “The Coefficients of Gas Viscosity. II”, Phys. Rev. **28**, 73–106 (1909).
- ⁹⁵A. von Obermayer, “Über die Abhängigkeit des Coëffizienten der inneren Reibung der Gase von der Temperatur”, Wien. Ber. **73**, 433–474 (1876).
- ⁹⁶J. Millat, V. Vesovic und W. A. Wakeham, “The viscosity of nitrous oxide and tetrafluoromethane in the limit of zero density”, Int. J. Thermophys. **12**, 265–273 (1991).
- ⁹⁷J. Millat, M. Mustafa, M. Ross, W. A. Wakeham und M. Zalaf, “The thermal conductivity of argon, carbon dioxide and nitrous oxide”, Physica A **145**, 461–497 (1987).
- ⁹⁸R. Fleeter, J. Kestin und W. A. Wakeham, “The thermal conductivity of three polyatomic gases and air at 27.5°C and pressures up to 36 MPa”, Physica A **103**, 521–542 (1980).
- ⁹⁹G. N. Richter und B. H. Sage, “Thermal conductivity of fluids. Nitrous oxide.”, J. Chem. Eng. Data **8**, 221–225 (1963).
- ¹⁰⁰H. L. Johnston und E. R. Grilly, “The thermal conductivities of eight common gases between 80 K and 380 K”, J. Chem. Phys. **14**, 233–238 (1946).
- ¹⁰¹W. G. Kannuluik und L. H. Martin, “The thermal conductivity of some gases at 0°C”, Proc. R. Soc. London, Ser. A **144**, 496–513 (1934).
- ¹⁰²B. G. Dickins, “The effect of accommodation on heat conduction through gases”, Proc. R. Soc. London, Ser. A **143**, 517–540 (1934).
- ¹⁰³A. Eucken, “Wärmeleitfähigkeit, spezifische Wärme und Viskosität von Gasen”, Phys. Z. **14**, 324–332 (1913).
- ¹⁰⁴F. J. Uribe, E. A. Mason und J. Kestin, “Thermal conductivity of nine polyatomic gases at low density”, J. Phys. Chem. Ref. Data **19**, 1123–1136 (1990).
- ¹⁰⁵P. Dutia, “Ethylene Oxide: A Techno-Commercial Profile”, Chemical Weekly, January 26, 199–203 (2010).

- ¹⁰⁶4th Challenge of the Industrial Fluid Properties Simulation Collective, <http://fluidproperties.org>.
- ¹⁰⁷R. D. Mountain, “Editorial”, Fluid Phase Equilib. **274**, 1 (2008).
- ¹⁰⁸F. H. Case, J. Brennan, A. Chaka, K. D. Dobbs, D. G. Friend, P. A. Gordon, J. D. Moore, R. D. Mountain, J. D. Olson, R. B. Ross, M. Schiller, V. K. Shen und E. A. Stahlberg, “The fourth industrial fluid properties simulation challenge”, Fluid Phase Equilib. **274**, 2–9 (2008).
- ¹⁰⁹J. D. Olson und L. C. Wilson, “Benchmarks for the fourth industrial fluid properties simulation challenge”, Fluid Phase Equilib. **274**, 10–15 (2008).
- ¹¹⁰B. Eckl, J. Vrabec und H. Hasse, “On the application of force fields for predicting a wide variety of properties: Ethylene oxide as an example”, Fluid Phase Equilib. **274**, 16–26 (2008).
- ¹¹¹T. J. Müller, S. Roy, W. Zhao, A. Maaß und D. Reith, “Economic simplex optimization for broad range property prediction: Strengths and weaknesses of an automated approach for tailoring of parameters”, Fluid Phase Equilib. **274**, 27–35 (2008).
- ¹¹²X. Li, L. Zhao, T. Cheng, L. Liu und H. Sun, “One force field for predicting multiple thermodynamic properties of liquid and vapor ethylene oxide”, Fluid Phase Equilib. **274**, 36–43 (2008).
- ¹¹³M. H. Ketko, J. Rafferty, J. I. Siepmann und J. J. Potoff, “Development of the TraPPE-UA force field for ethylene oxide”, Fluid Phase Equilib. **274**, 44–49 (2008).
- ¹¹⁴R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel, “*Ab initio* intermolecular potential energy surface and second pressure virial coefficients of methane”, J. Chem. Phys. **128**, 214303 (2008).
- ¹¹⁵C. Hirose, “The microwave spectra and r_0 , r_s , and r_m structures of ethylene oxide”, Bulletin of the Chemical Society of Japan **47**, 1311–1318 (1974).
- ¹¹⁶G. L. Cunningham Jr, A. W. Boyd, R. J. Myers, W. D. Gwinn und W. I. L. Van, “The microwave spectra, structure, and dipole moments of ethylene oxide and ethylene sulfide”, J. Chem. Phys. **19**, 676–685 (1951).

- ¹¹⁷Siehe Zusatzmaterial unter <http://dx.doi.org/10.1063/1.4899074> für Details der verwendeten Euler-Winkel und Rotationsmatrizen; Parameter, die Gleichgewichtsstrukturen und eine Fortran 90-Routine der analytischen Potentialfunktion; Visualisierungen der Wechselwirkungszentren; Details der Multipolmomentanalyse; Ergebnisse der *ab initio*-Berechnungen für alle 10178 Punkte die für die Anpassung der analytischen Potentialfunktion genutzt wurden sowie Tabellen aller berechneten Werte thermophysikalischer Eigenschaften.
- ¹¹⁸M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez und J. A. Pople, "Gaussian 03, Revision C.02", (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).
- ¹¹⁹J. Chao, K. R. Hall, K. N. Marsh und R. C. Wilhoit, "Thermodynamic Properties of Key Organic Oxygen Compounds in the Carbon Range C1 to C4. Part 2. Ideal Gas Properties", J. Phys. Chem. Ref. Data **15**, 1369–1436 (1986).
- ¹²⁰J. J. Hurly, "Thermophysical properties of nitrogen trifluoride, ethylene oxide, and trimethyl gallium from speed-of-sound measurements", Int. J. Thermophys. **23**, 667–696 (2002).
- ¹²¹R. Stryjek, "Second virial coefficients of gaseous mixtures in the diethyl ether-ethylene oxide system", Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. **14**, 307–312 (1966).
- ¹²²C. J. Walters und J. M. Smith, "Volumetric behavior and thermodynamic properties of ethylene oxide", Chem. Eng. Prog. **48**, 337–343 (1952).

- ¹²³D. R. Burgess, “Thermochemical Data,” in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P. J. Linstrom and W. G. Mallard, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, (retrieved May 7, 2012). <http://webbook.nist.gov>.
- ¹²⁴H. Senftleben, “Eine einfache Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der spez. Wärme, der inneren Reibung und des Wärmeleitvermögens von Gasen.”, *Z. Angew. Phys.* **5**, 33–39 (1953).
- ¹²⁵R. G. Vines und L. A. Bennett, “The thermal conductivity of organic vapors. The relationship between thermal conductivity and viscosity, and the significance of the Eucken factor”, *J. Chem. Phys.* **22**, 360–366 (1954).
- ¹²⁶M. El Nadi und E. Salam, “The variation of thermal conductivity of gases and vapours with both temperature and pressure conductivity of gases and vapours with both temperature and pressure”, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **215**, 121–132 (1960).
- ¹²⁷H. Senftleben, “Neu gemessene Werte des Wärmeleitvermögens und der spezifischen Wärme bei verschiedenen Temperaturen für eine Reihe von Gasen”, *Z. Angew. Phys.* **17**, 86–87 (1964).
- ¹²⁸R. Hellmann und E. Vogel, “The Viscosity of Dilute Water Vapor Revisited: New Reference Values from Experiment and Theory for Temperatures between (250 and 2500) K”, *J. Chem. Eng. Data* **60**, 3600–3605 (2015).
- ¹²⁹H. Senftleben, “Wärmeleitvermögen und spezifische Wärme von Gasen, gemessen nach einer neuen Methode”, *Z. Angew. Phys.* **16**, 111–115 (1963).
- ¹³⁰C. L. Yaws, *Physical properties: a guide to the physical, thermodynamic and transport property data of industrially important chemical compounds* (McGraw-Hill, New York, 1977).
- ¹³¹P. Jennerjahn, *Berechnungen thermischer Zustandsgrößen des Argons mittels molekularer Monte-Carlo-Simulationen unter Berücksichtigung von nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und Quanteneffekten*, Masterarbeit, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, 2014.
- ¹³²J.-P. Crusius, P. Jennerjahn und E. Hassel, *Accurate $p\rho T$ data for argon from Monte Carlo simulations using ab initio two-body and nonadditive three-body potentials*, Vortrag, PaperID 2749, Nineteenth Symposium on Thermophysical Properties,

- Boulder, CO, USA, June 21 - 26, 2015, http://thermosymposium.nist.gov/pdf/Abstract_2749.pdf.
- ¹³³C. Tian, F. Liu, L. Cai, H. Yuan, H. Chen und M. Zhong, “*Ab initio* calculations of many-body interactions for compressed solid argon”, J. Chem. Phys. **143**, 174506 (2015).
 - ¹³⁴B. Jäger, R. Hellmann, E. Bich und E. Vogel, “*Ab initio* pair potential energy curve for the argon atom pair and thermophysical properties of the dilute argon gas. I. Argon–argon interatomic potential and rovibrational spectra”, Mol. Phys. **107**, 2181–2188 (2009).
 - ¹³⁵R. Hellmann und E. Bich, “A systematic formulation of the virial expansion for nonadditive interaction potentials”, J. Chem. Phys. **135**, 084117 (2011).
 - ¹³⁶C. Tegeler, R. Span und W. Wagner, “A new equation of state for argon covering the fluid region for temperatures from the melting line to 700 K at pressures up to 1000 MPa”, J. Phys. Chem. Ref. Data **28**, 779–850 (1999).
 - ¹³⁷R. J. Wheatley, “Calculation of high-order virial coefficients with applications to hard and soft spheres”, Phys. Rev. Lett. **110**, 200601 (2013).
 - ¹³⁸K. Leonhard und U. K. Deiters, “Monte Carlo simulations of neon and argon using *ab initio* potentials”, Mol. Phys. **98**, 1603–1616 (2000).
 - ¹³⁹A. E. Nasrabad, R. Laghaei und U. K. Deiters, “Prediction of the thermophysical properties of pure neon, pure argon, and the binary mixtures neon-argon and argon-krypton by Monte Carlo simulation using *ab initio* potentials”, J. Chem. Phys. **121**, 6423–6434 (2004).
 - ¹⁴⁰M. T. Oakley und R. J. Wheatley, “Additive and nonadditive models of vapor-liquid equilibrium in CO₂ from first principles”, J. Chem. Phys. **130**, 034110 (2009).
 - ¹⁴¹M. T. Oakley, H. Do und R. J. Wheatley, “First principles models of the interactions of methane and carbon dioxide”, Fluid Phase Equilibria **290**, 48–54 (2010).
 - ¹⁴²N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller und E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines”, J. Chem. Phys. **21**, 1087–1092 (1953).
 - ¹⁴³W. K. Hastings, “Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications”, Biometrika **57**, 97–109 (1970).
 - ¹⁴⁴R. J. Sadus, *Molecular simulation of fluids* (Elsevier, Amsterdam, 2002).

- ¹⁴⁵D. Frenkel und B. Smit, “Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications”, Computational sciences series **1**, 1–638 (2002).
- ¹⁴⁶B. M. Axilrod und E. Teller, “Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms”, J. Chem. Phys. **11**, 299–300 (1943).
- ¹⁴⁷Y. Muto, “Force between nonpolar molecules”, Proc. Phys. Soc. Jpn. **17**, 629–631 (1943).
- ¹⁴⁸R. J. Sadus und J. Prausnitz, “Three-body interactions in fluids from molecular simulation: Vapor–liquid phase coexistence of argon”, J. Chem. Phys. **104**, 4784–4787 (1996).
- ¹⁴⁹K. Patkowski und K. Szalewicz, “Argon pair potential at basis set and excitation limits”, J. Chem. Phys. **133**, 094304 (2010).
- ¹⁵⁰W. Cencek, G. Garberoglio, A. H. Harvey, M. O. McLinden und K. Szalewicz, “Three-body nonadditive potential for argon with estimated uncertainties and third virial coefficient”, J. Phys. Chem. A **117**, 7542–7552 (2013).
- ¹⁵¹R. J. Sadus, “Exact calculation of the effect of three-body Axilrod–Teller interactions on vapour–liquid phase coexistence”, Fluid Phase Equilib. **144**, 351–359 (1998).
- ¹⁵²G. Marcelli und R. J. Sadus, “A link between the two-body and three-body interaction energies of fluids from molecular simulation”, J. Chem. Phys. **112**, 6382–6385 (2000).
- ¹⁵³L. Wang und R. J. Sadus, “Influence of two-body and three-body interatomic forces on gas, liquid, and solid phases”, Phys. Rev. E **74**, 021202 (2006).
- ¹⁵⁴J. A. Anta, E. Lomba und M. Lombardero, “Influence of three-body forces on the gas-liquid coexistence of simple fluids: The phase equilibrium of argon”, Phys. Rev. E **55**, 2707 (1997).
- ¹⁵⁵B. Jäger, *Molekulardynamische Simulationen von Argon unter Berücksichtigung nicht additiver Dreikörperwechselwirkungen*, Diplomarbeit, Universität Rostock, Institut für Chemie, Abteilung Physikalische Chemie, 2007.
- ¹⁵⁶F. Knoop, *Genaue Berechnung zum Gas-Flüssigkeits-Gleichgewicht des Argons mittels Gibbs-Ensemble-Monte-Carlo-Simulation unter Berücksichtigung von nichtadditiven Dreikörperwechselwirkungen und Quanteneffekten*, Masterarbeit, Universität Rostock, Fakultät für Maschinenbau und Schiffstechnik, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, 2015.

¹⁵⁷R. Hellmann, *Ab initio virial equation of state for carbon dioxide*, Vortrag, PaperID 2555, Nineteenth Symposium on Thermophysical Properties, Boulder, CO, USA, June 21 - 26, 2015, http://thermosymposium.nist.gov/pdf/Abstract_2555.pdf.